



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 508 126 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **92104044.0**

⑮ Int. Cl.⁵: **C07D 231/32, A01N 43/56,
C07D 487/04, C07D 487/08,
C07C 59/88, C07C 57/34**

⑳ Anmeldetag: **10.03.92**

⑳ Priorität: **21.03.91 DE 4109208**

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.92 Patentblatt 92/42

⑧ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL

⑦ Anmelder: **BAYER AG**

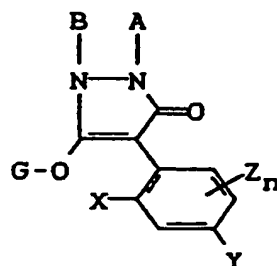
W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦ Erfinder: **Krüger, Bernd-Wieland, Dr.**
Unterboschbach 19
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Fischer, Reiner, Dr.**
Nelly-Sachs-Strasse 23
W-4019 Monheim 2(DE)
Erfinder: **Bertram, Heinz-Jürgen, Dr.**
Schneckenbergstrasse 18
W-3450 Holzminden(DE)
Erfinder: **Bretschneider, Thomas, Dr.**
Scheerengasse 7-9
W-5200 Siegburg(DE)
Erfinder: **Böhm, Stefan, Dr.**
Carl-Leverkus-Strasse 30

W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Krebs, Andreas, Dr.**
Am Gartenfeld 70
W-5068 Odenthal-Holz(DE)
Erfinder: **Schenke, Thomas, Dr.**
Mühlenstrasse 113
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Santel, Hans-Joachim, Dr.**
Grünstrasse 9a
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Lürssen, Klaus, Dr.**
August-Kierspel-Strasse 145
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Schmidt, Robert R., Dr.**
Im Waldwinkel 110
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Erdelen, Christoph, Dr.**
Unterbüscherhof 22
W-5653 Leichlingen 3(DE)
Erfinder: **Wachendorff-Neumann, Ulrike, Dr.**
Kriescherstrasse 81
W-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Stendel, Wilhelm, Dr.**
In den Birken 55
W-5600 Wuppertal 1(DE)

⑥ **3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin Derivate.**

⑤ Es werden neue 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate dar Formel (I)

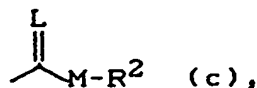


(I)

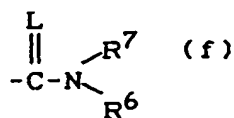
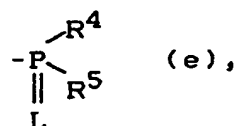
EP 0 508 126 A1

in welcher

- A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen oder
A und B gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten mono-, bi-, tri- oder polycyclischen Systems stehen,
X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,
Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen
-CO-R¹ (b),



-SO₂-R³ (d),



oder E (g)

steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die im Anmeldungstext angegebene Bedeutung besitzen.

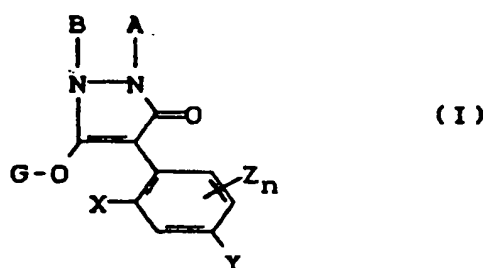
Die neuen 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) besitzen eine besonders ausgeprägte Wirksamkeit gegenüber tierischen Schädlingen insbesondere gegen Insekten und Spinnentieren, sowie gegen Unkräuter.

Die Erfindung betrifft neue polycyclische 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbizide.

Aus der Literatur sind bestimmte 3H-Pyrazol-3-on-Derivate, wie beispielsweise 1,2-Diethyl-1,2-dihydro-5-hydroxy-4-phenyl-3H-pyrazol-3-on oder {[5-Oxo-1,2-diphenyl-4-(p-sulfophenyl)-3-pyrazolin-3-yl]-oxy}-dinatriumsalz oder p-(3-Hydroxy-5-oxo-1,2-diphenyl-3-pyrazolin-4-yl)-benzolsulfonsäure bekannt (vgl. J.Heterocycl. Chem., 25(5), 1301-1305, 1988 oder J. Heterocycl. Chem., 25 (5), 1307-1310, 1988 oder Zh. Obshch. Khim., 34(7), 2397-2402, 1964). Eine biologische Wirkung dieser Verbindungen wird aber nicht beschrieben.

Weiterhin ist bekannt, daß das Trinatriumsalz der 4, 4', 4''-(5-Hydroxy-3-oxo-1H-pyrazol-1,2,4(3H)-triyl)-tris-benzolsulfonsäure pharmakologische Eigenschaften besitzt (vgl. Farmakol. Toksikol. (Moscow), 39(2), 180-186, 1976). Seine Verwendung im Pflanzenschutz ist aber nicht bekannt.

Es wurden nun neue 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I)



in welcher

A und B

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen oder

A und B

gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten mono-, bi-, tri- oder polycyclischen Systems stehen,

X

für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

Y

für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,

Z

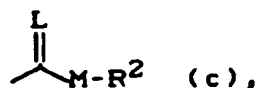
für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

n

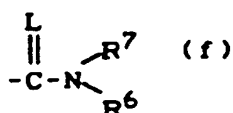
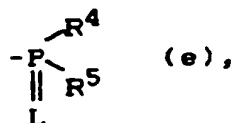
für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

G

für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen
-CO-R¹ (b),



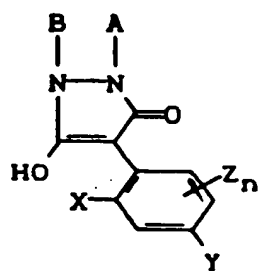
-SO₂-R³ (d),



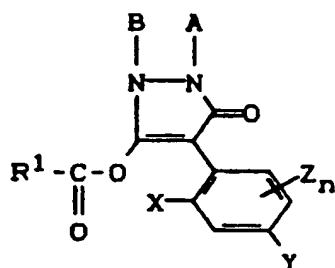
oder E (g) steht,

in welchen
 E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
 R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioal-
 5 kyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann,
 gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, sub-
 stituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht
 und
 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyal-
 10 koxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl,
 Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkylthio, Cycloalkylthio und
 für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes
 15 Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gege-
 benenfalls substituiertes Benzyl stehen,
 oder
 R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylrest
 20 stehen.

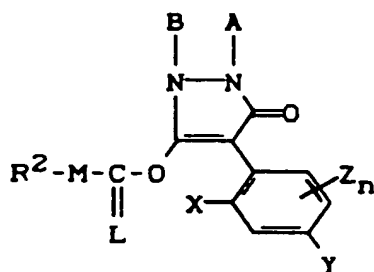
Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G der
 allgemeinen Formel (I) ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (Ia) bis (Ig):



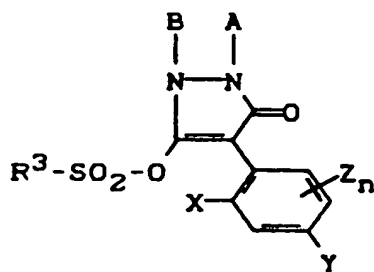
(Ia)



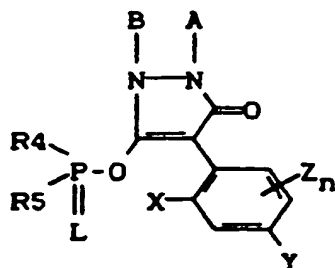
(Ib)



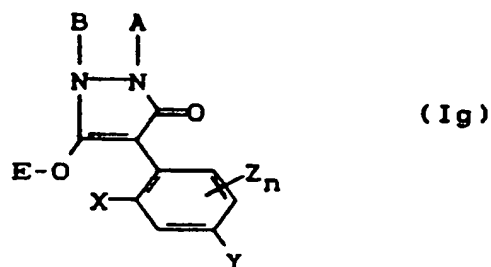
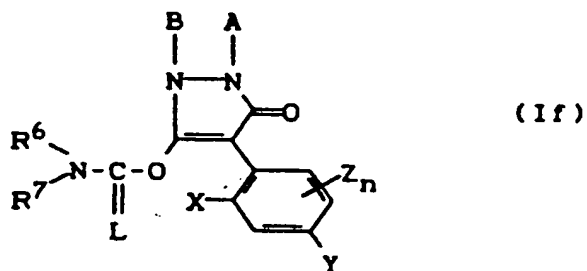
(Ic)



(Id)



(Ie)



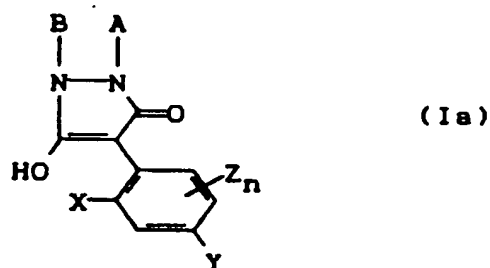
worin

A, B, E, L, M, X, Y, Z_n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Aufgrund eines oder mehrerer Chiralitätszentren, fallen die Verbindungen der Formel (Ia) - (Ig) im allgemeinen als Stereoisomerengemisch an. Sie können sowohl in Form ihrer Diastereomerengemische als auch als reine Diastereomere oder Enantiomere verwendet werden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält.

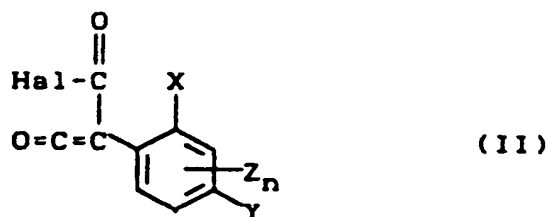
(A) Man erhält 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazoline der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, wenn man

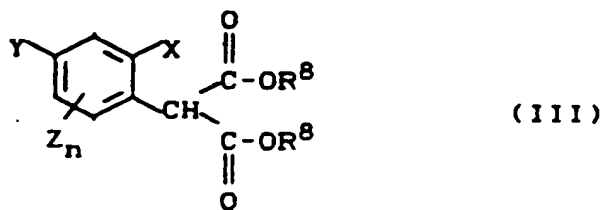
(α) Halogencarbonylketene der Formel (II)



in welcher

X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

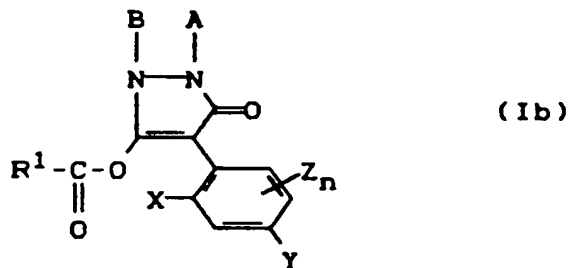
und
Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,
oder
(β) Malonsäurederivate der Formel (III)



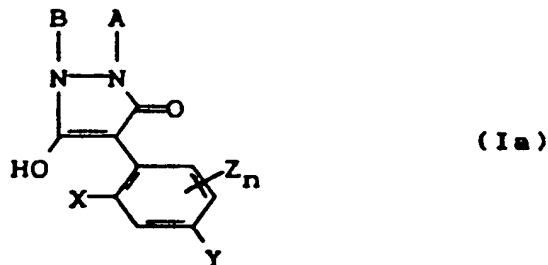
in welcher
X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und
R⁸ für Alkyl steht,
mit Hydrazinen der Formel (IV)

A-NH-NH-B (IV)

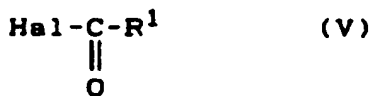
in welcher
A und B die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base
umsetzt;
oder
(B) man erhält Verbindungen der Formel (Ib)



in welcher
A, B, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man Verbindungen der Formel (Ia),



in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 α) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (V)



5

in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines

Säurebindemittels umgesetzt

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (VI)

15 $\text{R}^1\text{-CO-O-CO-R}^1$ (VI)

in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines

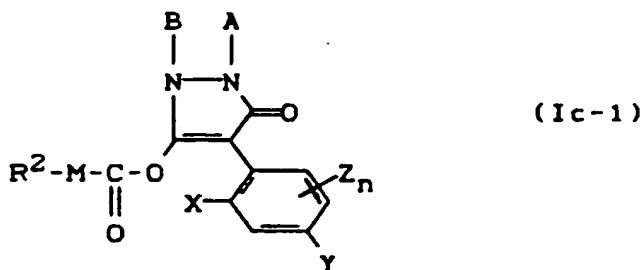
20 Säurebindemittels,

umsetzt;

oder

(C) man erhält Verbindungen der Formel (Ic-1)

25



30

35

in welcher

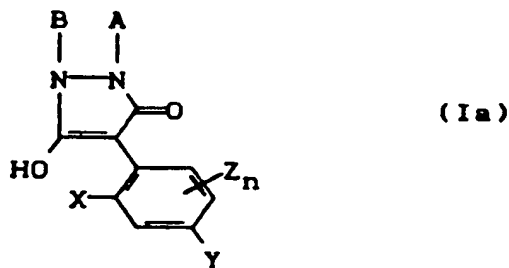
A, B, X, Y, Z, R^2 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

40 wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

45



50

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

55 mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethiolester der allgemeinen Formel (VII)

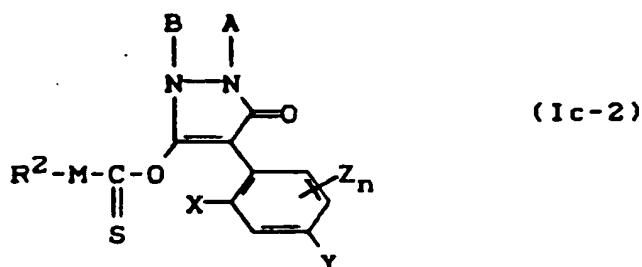
$\text{R}^2\text{-M-CO-Cl}$ (VII)

in welcher

R^2 und M die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

oder

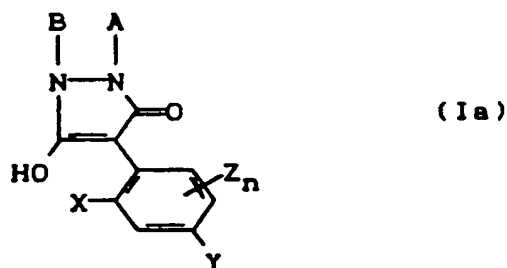
(D) man erhält Verbindungen der Formel (Ic-2)



in welcher

A, B, R^2 , X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

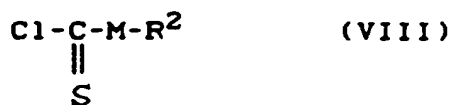
M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen Formel (VIII)



in welcher

M und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder

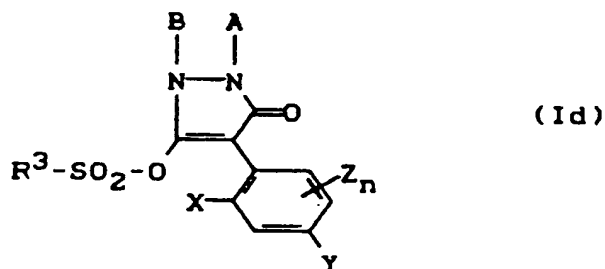
β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel (IX)

R^2 -Hal (IX)

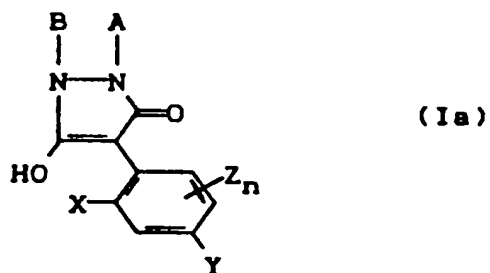
in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat
und

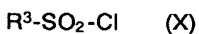
Hal für Chlor, Brom, Iod steht,
umsetzt;
oder
(E) man erhält Verbindungen der Formel (Id)



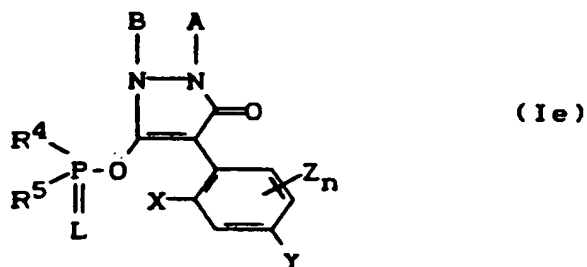
in welcher
A, B, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (X)

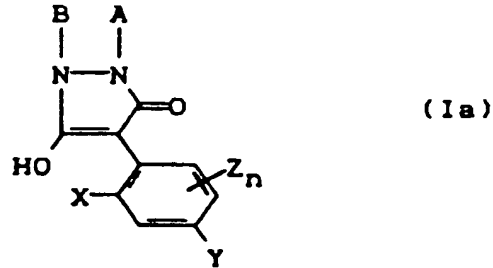


in welcher
R³ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-
indemittels,
umsetzt;
oder
(F) man erhält die Verbindungen der Formel (Ie)

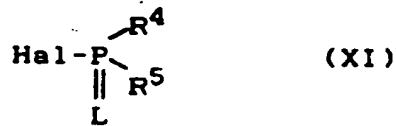


in welcher
A, B, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

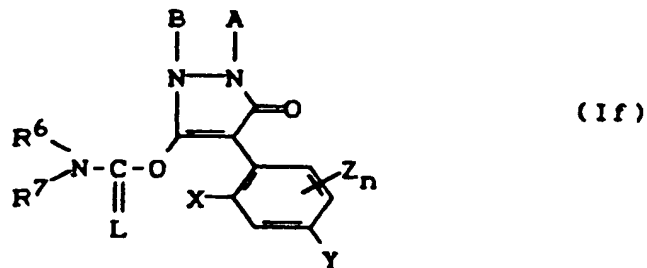
wenn man
3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazoline der Formel (Ia)



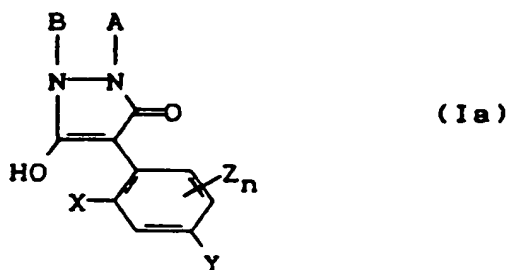
15 in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (XI)



in welcher
L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben
und
Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-
indemittels umgesetzt;
oder
(G) man erhält Verbindungen der Formel (If)

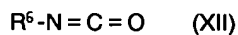


45 in welcher
A, B, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



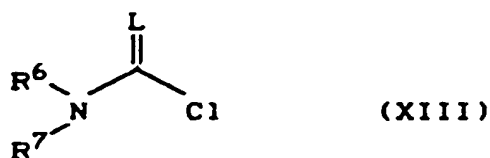
in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 α) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (XII)



in welcher

R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt,
 oder
 β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (XIII)

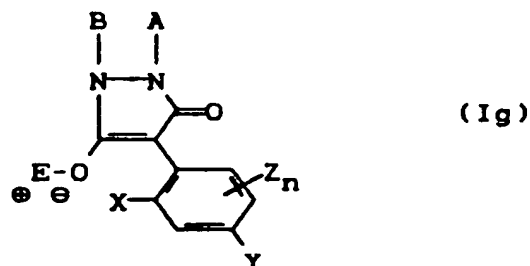


in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder

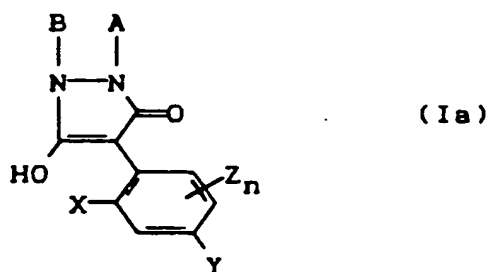
(H) man erhält Verbindungen der Formel (Ig)



in welcher

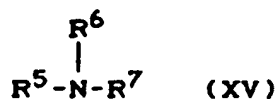
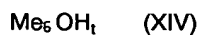
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 und

E für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
 wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (XIV) und (XV)



in welchen

Me für ein- oder zweiwertige Metallionen,
s und t für die Zahl 1 und 2 und
 R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl
stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

30 Weiterhin wurde gefunden, daß sich die neuen 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazoliin-Derivate der Formel (I) durch hervorragende insektizide, akarizide und herbizide Wirkungen auszeichnen.

Bevorzugt sind 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I)

in welcher

35 A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Alkylthio- C_1 - C_8 -alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R^3 , R^4 und R^5 aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder

40 A und B gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten mono-, bi-, tri- oder polycyclischen Systems stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkyloxy- C_2 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Polyalkoxy- C_2 - C_8 -alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl,

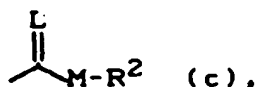
X für C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen oder C_1 - C_6 -Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen, C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_1 - C_3 -Halogenalkyl steht,

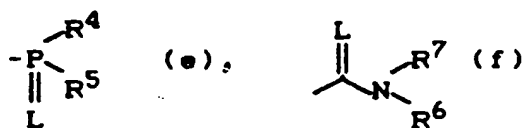
Z für C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen oder C_1 - C_6 -Alkoxy steht,

50 n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ (b),



$-\text{SO}_2-\text{R}^3$ (d),



5

oder E (g)

steht,

in welchen

10 E
L und M
R¹

für ein Metailonäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-
Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder
Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoffund/oder Schwefelatome
15 unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halo-
genalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

20 für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Hetaryl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl
steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-
C₁-C₆-alkyl steht,

25 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-
Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogena
lky-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

30 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl,
C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Al-
kenylthio, C₂-C₅-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen,
Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenal-
kylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylt-
hio stehen,

35 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes
C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebe-
nenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substi-
tuiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl
oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Benzyl steht

40 oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C₂-C₆-
Alkylenring stehen.

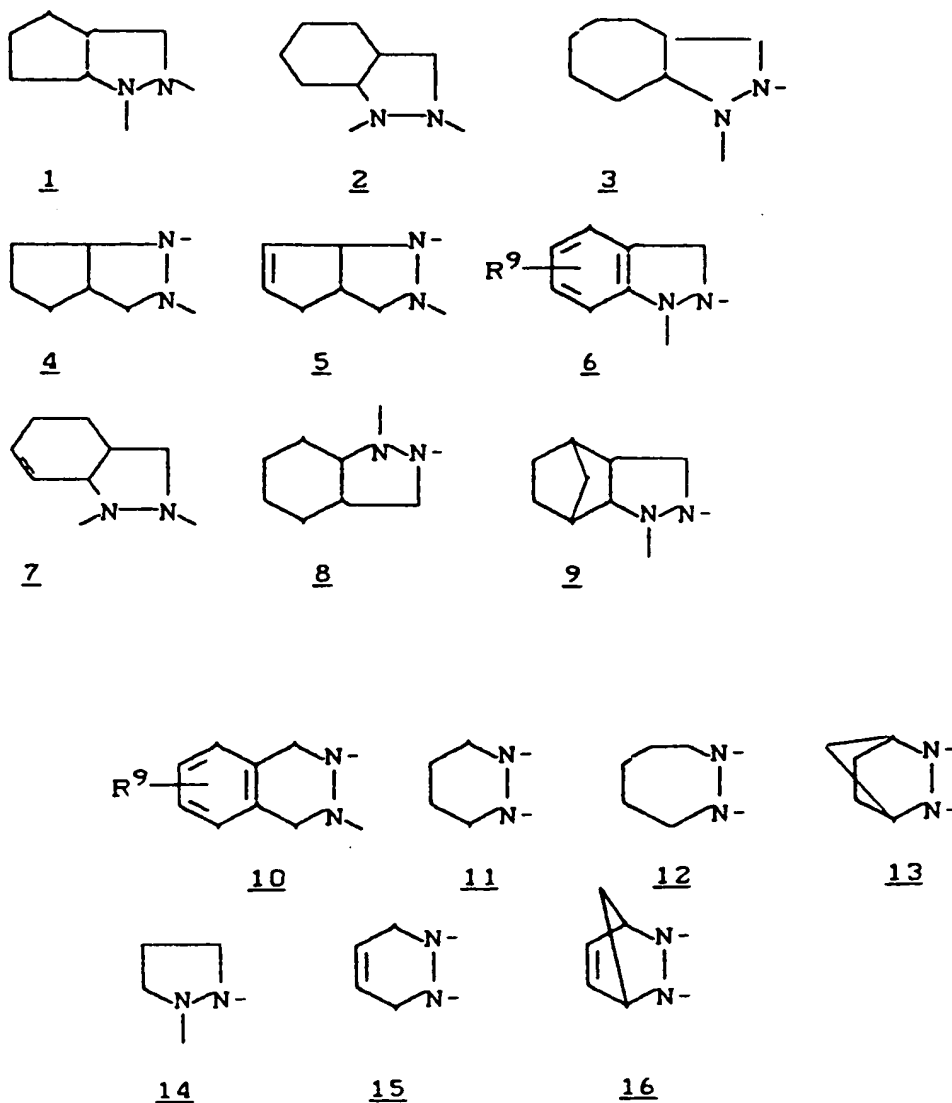
Aufgrund eines oder mehrerer Chiralitätszentren fallen die Verbindungen der Formel (Ia)-(Ig) im
allgemeinen als Stereoisomerengemische an. Sie können sowohl in Form ihrer Diastereomerengemische als
auch als reine Diastereomere oder Enantiomere verwendet werden.

45 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-
C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-
C₆-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis
dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsub-
stituenten die für R³, R⁴ und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen
50 oder

A und B zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenen-
falls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierte Gruppierung der
nachfolgend aufgeführten Formeln 1 bis 16 stehen

55



wobei als Substituenten Halogen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{16} -Alkyl, C_2 - C_{16} -Alkenyl, C_1 - C_{16} -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Polyalkoxy- C_2 - C_6 -alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl infrage kommen und

für Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy steht,

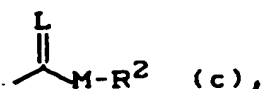
für C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy steht,

für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl steht,

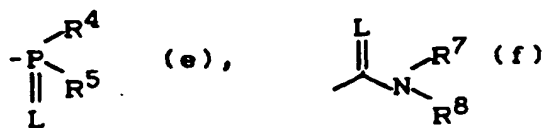
für C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy steht,

für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen
-CO-R¹ (b),



-SO₂-R³ (d),



5

oder E (g)

steht,

in welchen

10 E
L und M
R¹

für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

jeweils für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-
Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₁₆-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl oder
Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome
15 unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-
Halogenalkyl-, C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-,
C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

20 für gegebenenfalls durch Halogen- und/oder C₁-C₆-Alkyl-aubstituiertes Hetaryl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl
steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-
C₁-C₅-alkyl steht,

25 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₁₆-
Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-
Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

30 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl,
C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-alkylamino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Al-
kenylthio, C₂-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor,
Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-
C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy
oder Phenylthio stehen,

35 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes
C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebe-
nenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substitu-
iertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl
oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht.

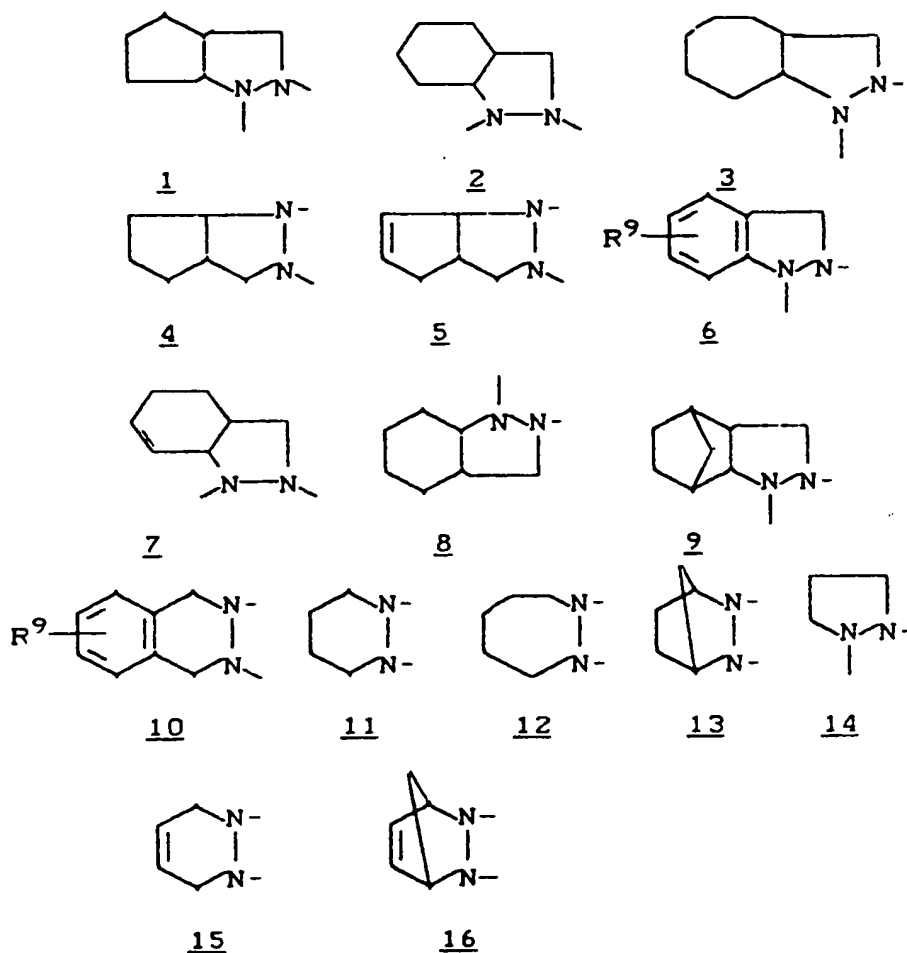
40 Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-
C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-
C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis
dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsub-
45 stituenten die für R³, R⁴ und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen
oder

A und B zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenen-
falls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituierte Gruppierung der
nachfolgend aufgeführten Formeln 1 bis 16 stehen

50

55



wobei als Substituenten Halogen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituier-
tes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-
alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl,
Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl infrage kommen
und

R⁹ für Fluor, Chlor oder gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₂-
Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy steht,

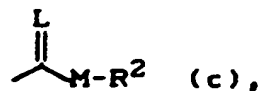
X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,

Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert-Butyl, Fluor, Chlor,
Brom, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl steht,

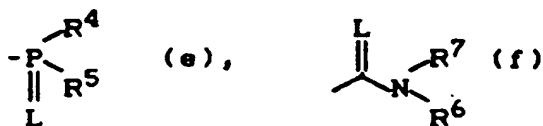
Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und
Ethoxy steht,

n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen
-CO-R¹ (b),



-SO₂-R³ (d),



oder E (g)

steht,

in welchen

E

L und M

R¹

für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitrosubstituiertes Phenyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl-substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl-, Ethyl, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl und Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,

R²

für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,

oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, C₁-C₄-Alkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoral-koxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₁₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht.

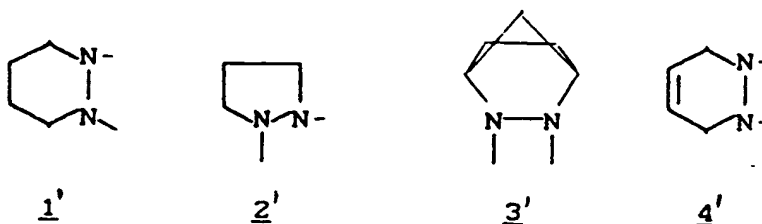
Außerordentlich bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

A und B

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R³, R⁴ und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder

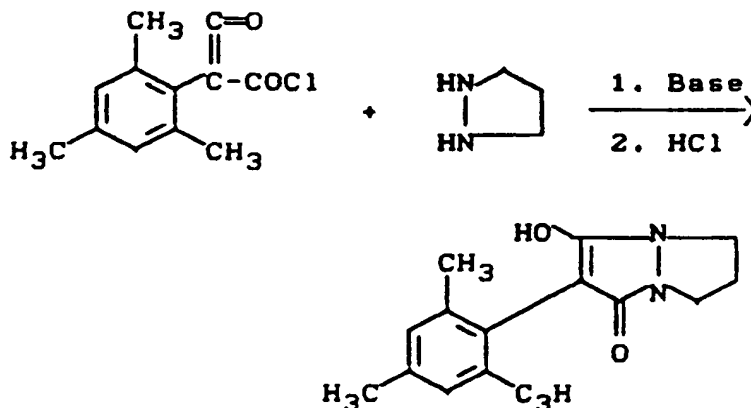
A und B

zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinringes für eine gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1', 2', 3' oder 4' stehen

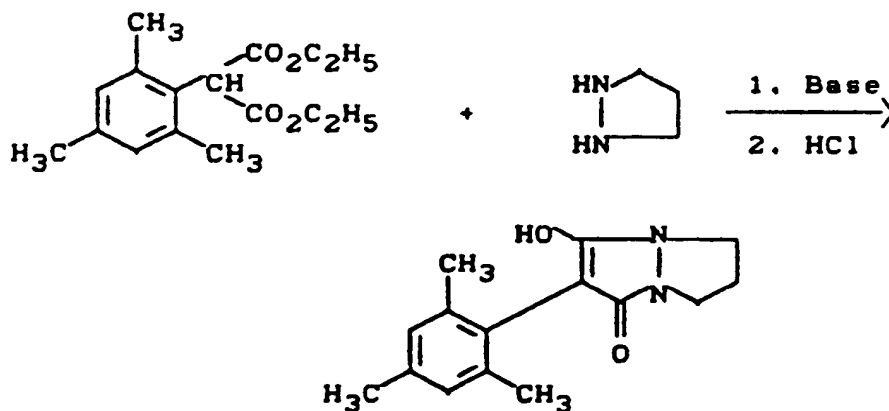


wobei als Substituenten Halogen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituier-
tes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl und C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl infrage kommen und
X, Y, Z, n und G die oben angegebene Bedeutung haben.

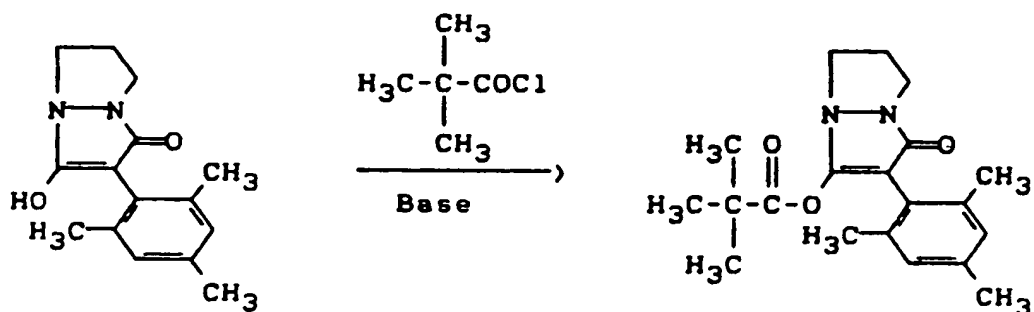
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A-α) (Chlorcarbonyl)-2,4,6-trimethylphenylketen und
1,2-Diazacyclopentan als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens
durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



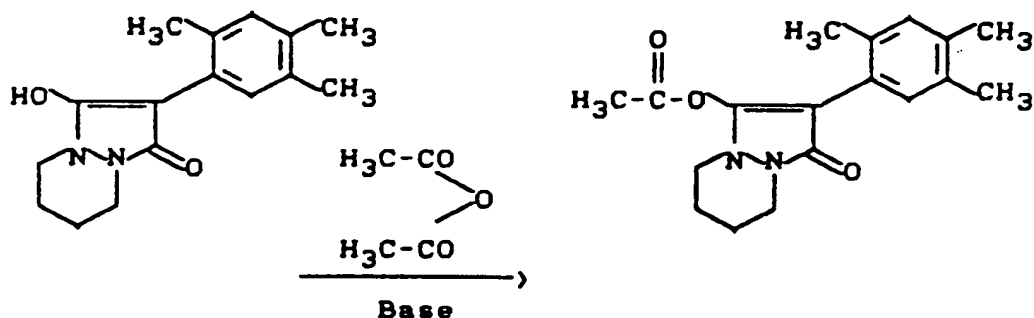
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A-B) Mesitylmalonsäurediethylester und 1,2-Diazacyclo-
pentan als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das
folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:



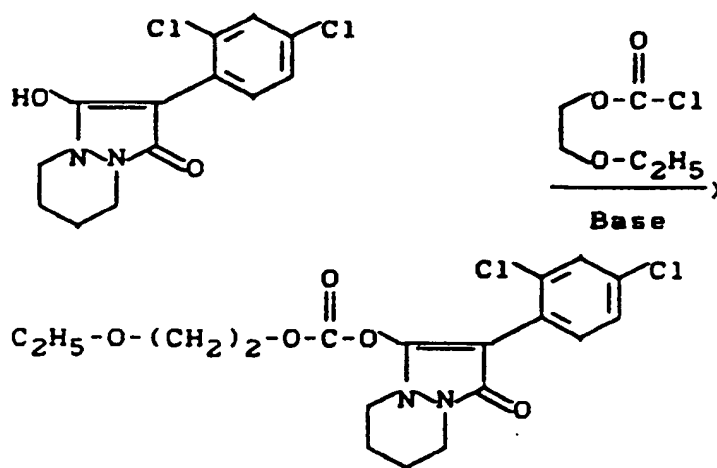
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (B-α) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-
oktan-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfah-
rens durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden.



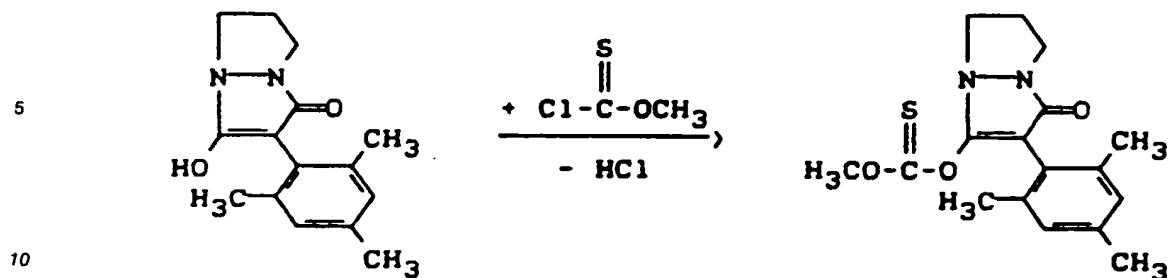
15 Verwendet man gemäß Verfahren (B-β) 8-(2,4,5-Trimethylphenyl)-1,6-diaza-bicyclo-(4,3,0^{1,6})-nonan-7,9-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.



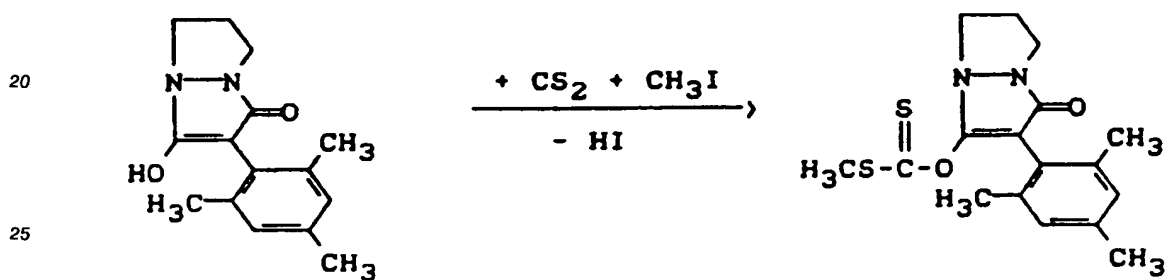
30 Verwendet man gemäß Verfahren (C) 8-(2,4-Dichlorphenyl)-1,6-diaza-bicyclo-(4,3,0^{1,6})-nonan-7,9-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.



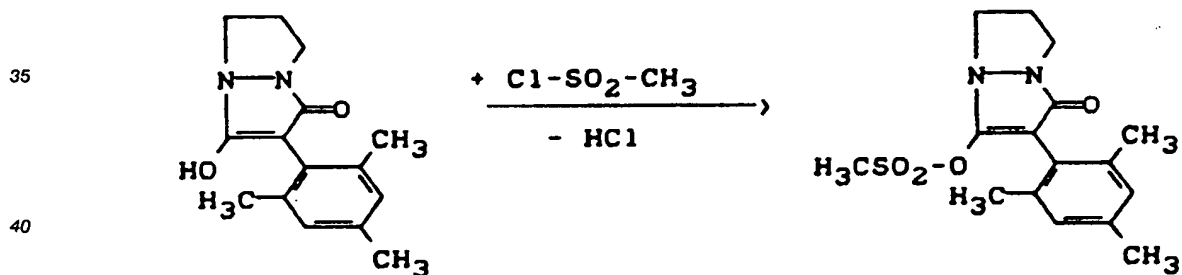
55 Verwendet man gemäß Verfahren (D-α) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-octan-2,4-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (D-β) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-octan-2,4-dion, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



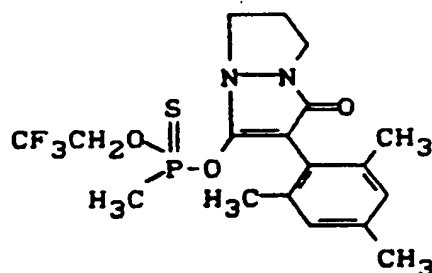
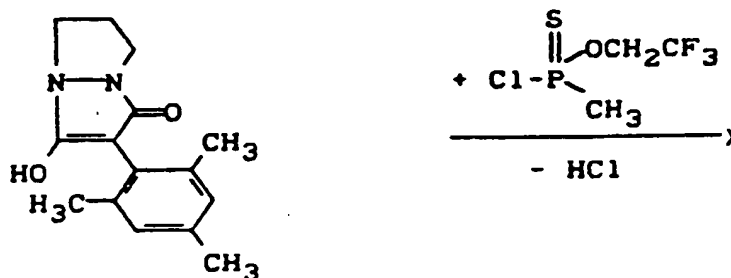
Verwendet man gemäß Verfahren (E) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-nonan-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (F) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-octan-2,4-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

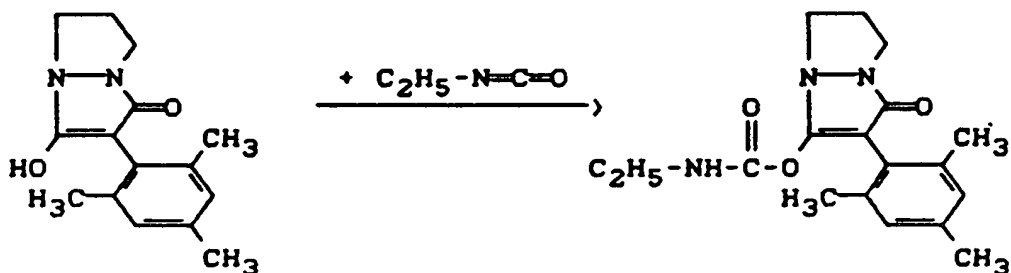
50

55



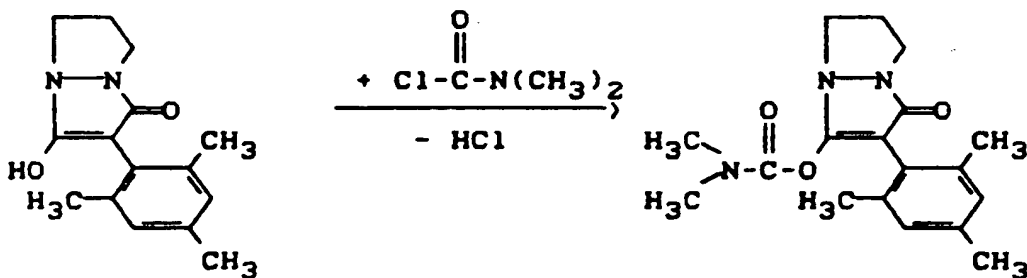
Verwendet man gemäß Verfahren (G- α) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-octan-2,4-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Reaktionsschema

25 wiedergegeben werden:



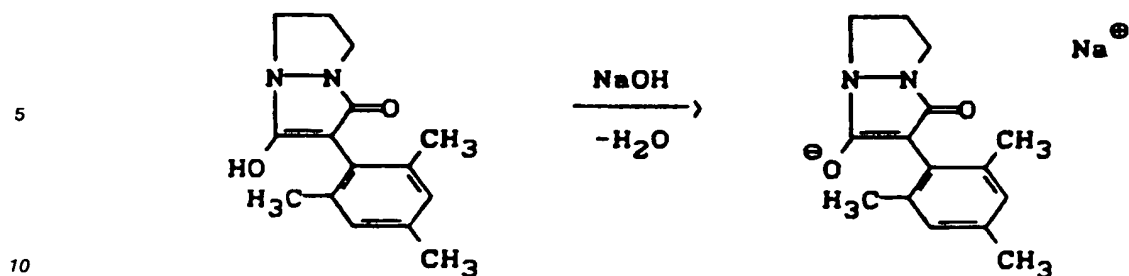
Verwendet man gemäß Verfahren (G- β) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-octan-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes

40 Reaktionsschema wiedergegeben werden:



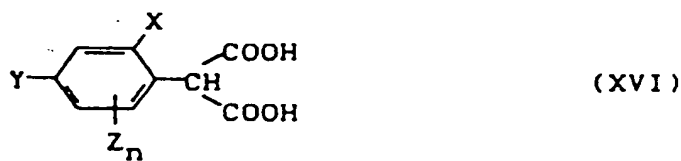
Verwendet man gemäß Verfahren (H) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-octan-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes

55 Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A-α) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen X, Y, Z, n und Hal vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (II) sind teilweise bekannt (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced.Int., 7(4), 155-8, 1975 und DE 19 45 703). Die noch nicht bekannten Verbindungen lassen sich aber nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise analog herstellen. So erhält man z.B. Halogencarbonylketone der Formel (II), wenn man Arylmalonsäuren der Formel (XVI)

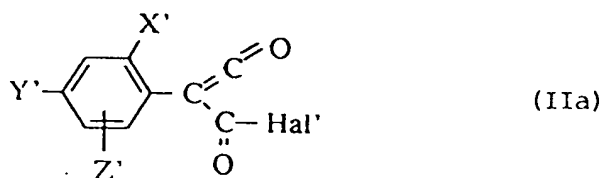


in welcher

X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Diethylformamid, Methyl-Sterylformamid oder Triphenylphosphin, umgesetzt.

Die Arylmalonsäuren der Formel (XVI) sind z.T. allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie (vgl. z.B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S.17 ff).

Neue Halogencarbonylketene besitzen die folgende Formel (IIa)



in welcher

Hal' für Halogen steht

X' für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht

Y' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht

und

Z' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluormethyl steht,

mit der Maßgabe, daß Z' nicht für Wasserstoff steht, wenn Y' für Wasserstoff steht.

Bevorzugte neue Halogencarbonylketene sind solche der Formel (IIa) in welcher

Hal' für Brom oder Chlor steht

X' für Methyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluoromethyl steht,

Y' für Wasserstoff Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl steht

und

Z' für Wasserstoff, Methyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl steht, mit der Maßgabe, daß Z' nicht für Wasserstoff steht, wenn Y' Wasserstoff bedeutet.

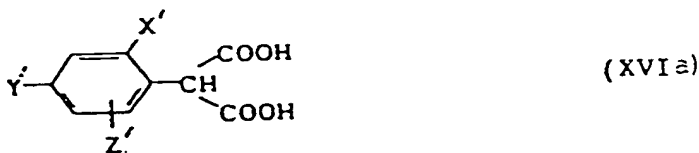
Besonders bevorzugte Halogencarbonylketene sind solche der Formel (IIa)

in welcher

entweder

X', Y' und Z' jeweils für Methyl stehen oder X' und Y' für Chlor stehen und gleichzeitig Z' Wasserstoff bedeutet.

Die neuen Halogencarbonylketene der Formel (IIa), in welcher X', Y', Z' und Hal' die oben angegebene Bedeutung haben, können durch Umsetzung von Arylmalonsäure der Formel (XVIa)



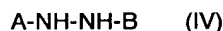
mit Säurehalogeniden wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. Diethylformamid, Methyl-stearylformamid oder Triphenylphosphin erhalten werden.

Weiterhin sind die Ausgangsverbindungen Arylmalonsäuren der Formel (XVIa) in welcher X', Y' und Z' die oben angegebene Bedeutung haben, bisher noch nicht bekannte Verbindungen.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A-β) als Ausgangsstoffe benötigten Malonsäureester sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) stehen X, Y, Z und n vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Arylmalonsäureester der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986) und Organikum VEB. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S.587ff).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A-α) und (A-β) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Hydrazine der Formel (IV)



in welcher

A und B die oben angegebene Bedeutung haben,

sind teilweise bekannt und/oder nach literaturbekannten Methoden analog herstellbar (vgl. beispielsweise Liebigs Ann. Chem. 585, 6 (1954); Reaktionen der organischen Synthese, C.Ferri, Seite 212, 513; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925); Chem. Ber. 98, 2551 (1965)).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A-α) und (A-β) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Hydrazine der Formel (IVa)



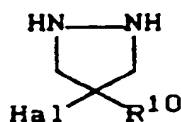
in welcher

Hal für Fluor oder Chlor steht und

R¹⁰ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl steht

sind neu und Gegenstand der Erfindung.

Man erhält die neuen Verbindungen der Formel (IVa)



(IVa)

in welcher
Hal und R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man Verbindungen der Formel (XVII)



(XVII)

in welcher
Hal und R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung haben und
R¹¹ und R¹² für eine geeignete Abgangsgruppe, vorzugsweise für Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Iod, für Dialkylamino, wie beispielsweise Dimethylamino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyloxy, Alkoxysulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy, wie beispielsweise Methansulfonyloxy, Trifluormethansulfonyloxy, Methoxysulfonyloxy, Ethoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy, stehen,

mit Hydrazinen bei 50 bis 150 °C umgesetzt (vgl. Herstellungsbeispiel).

Die Verbindungen der Formel (XVII) sind bekannt (vgl. beispielsweise Zh. Org. Khim. 19, 1107 (1983)).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) als Ausgangsstoffe benötigten 4-Aryl-pyrazolidin-3,5-dione bzw. deren Enole sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel (Ia) stehen A, B, X, Y, Z und n vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (Ia) sind neu und Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie sind erhältlich nach Verfahren (A).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (V), Carbonsäureenhydride der Formel (VI), Chlormeisensäureester oder Chlormeisensäureethylester der Formel (VII), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (VIII), Alkylhalogenide der Formel (IX), Sulfonsäurechloride der Formel (X), Phosphorverbindungen der Formel (XI) Isocyanate der Formel (XII), Carbamidsäurechloride der Formel (XIII) und Metallhydroxide oder Amine der Formel (XIV) und (XV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

Die Verfahren (A-α) und (A-β) sind dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (II) oder (III) in welcher X, Y, Z, n und Hal die oben angegebene Bedeutung haben und Verbindungen der Formel (IV), in welcher A und B die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Basen einer Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (A-α) und (A-β) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A-α) und (A-β) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-oxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 oder TDA 1 eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid,

und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar. Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A- α) und (A- β) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und 250 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 150 °C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (A- α) und (A- β) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A- α) und (A- β) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (II) und (IV) oder (III) und (IV) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B- α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (V) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) bei Verwendung der Säurehalogenide alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Verwendet man die entsprechenden Carbonsäurehalogenide so kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethymin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diszabicyclononon (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

Die Reaktionstemperaturen können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) auch bei der Verwendung von Carbonsäurehalogeniden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B- α) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (V) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (B- β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehydriden der Formel (VI) umsetzt.

Verwendet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B- β) als Reaktionskomponente der Formel (VI) Carbonsäureanhydride, so können als Verdünnungsmittel vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäurehydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B- β) auch bei der Verwendung von Carbonsäureanhydriden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (VI) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäureethylestern der Formel (VII) umsetzt.

Verwendet man die entsprechenden Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäureethylester so

Adogen 464 = Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid

TDA 1 = Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin

kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calcium-oxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) bei Verwendung der Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Bei Verwendung der Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester als Carbonsäure-Derivate der Formel (VII) können die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C .

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (VII) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt dann nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Beim Herstellungsverfahren (D- α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VII) bei 0 bis 120°C , vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (D- β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C .

Oft ist es zweckmäßig zunächst aus der Verbindung der Formel (Ia) durch Zusatz eines Deprotonierungsmittels (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (Ia) solange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (IX) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C . Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid (X) bei 0 bis 150°C , vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

- 5 Beim Herstellungsverfahren (E) kann gegebenenfalls unter Phasen-Transfer-Bedingungen gearbeitet werden (W.J. Spillane et. al.; J. Chem. Soc., Perkin Trans I, (3) 677-9 (1982)). In diesem Fall setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) 0,3 bis 1,5 mol Sulfonsäurechlorid (X), bevorzugt 0,5 mol bei 0° bis 150° C, vorzugsweise bei 20 bis 70° C um.

- 10 Als Phasen-Transfer-Katalysatoren können alle quartären Ammoniumsalze verwendet werden, vorzugsweise Tetraoctylammoniumbromid und Benzyltriethylammoniumchlorid. Als organische Lösungsmittel können in diesem Fall alle unpolaren inerten Lösungsmittel dienen, bevorzugt werden Benzol und Toluol eingesetzt.

- Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Struktur (Ie) auf 1 Mol der Verbindung (Ia), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XI) bei 15 Temperaturen zwischen -40° C und 150° C, vorzugsweise zwischen -10 und 110° C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen aller inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

- 20 Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

- Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen 25 Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

Bei Herstellungsverfahren (G- α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XII) bei 0 bis 100° C, vorzugsweise bei 20 bis 50° C um.

- 30 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerte organische Lösungsmittel infrage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone und Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

- 35 Beim Herstellungsverfahren (G- β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid bzw. Thiocarbamidsäurechlorid der Formel (XIII) bei 0 bis 150° C, vorzugsweise bei 20 bis 70° C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel infrage, wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone und Sulfoxide.

- 40 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (Ia) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

- 45 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen infrage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

- 50 Das Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Metallhydroxiden (XIV) oder Aminen (XV) umsetzt.

- Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (H) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20° C und 100° C, vorzugsweise zwischen 0° C und 50° C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) bzw. (XIV) oder (XV) im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Im

allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

10 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

15 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

20 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinae* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

25 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. *Psylla* spp.

30 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletig blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustrin*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp. *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, 35 *Ephesia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizophorthera dominica*, *Acanthoscelides obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, 40 *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestris*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceutorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*. 45

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., 50 *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

55 Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) oder gegen pflanzenschädigenden Milben, wie beispielsweise gegen die gemeine Spinnmilbe oder die Bohnenspinmilbe (*Tetranychus urticae*) einsetzen.

Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe außerdem eine nematizide Wirkung.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten und Endoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räude milben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge, Flöhe und endparasitischlebende Würmer.

Sie sind gegen normalsensible und resistente Arten und Stämme sowie gegen alle parasitierenden und nicht parasitierenden Entwicklungsstadien der Ekto- und Endoparasiten wirksam.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen auch eine Wirksamkeit gegenüber Protozoen und insbesondere eine zidostatische Wirksamkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthum, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphegoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im Vor- und Nachauflaufverfahren. Sie können beispielsweise in Soja oder Zuckerrüben mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräsern eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion (AMETHYDIONE) oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff (METABENZTHIAZURON) zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (METAMITRON) zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (METRIBUZIN) zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage. Weiterhin kommen 5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitrobenzoesäure (ACIFLUORFEN); 3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid (BENTAZON); Methyl-5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat (BIFENOX); 5-Amino-4-chlor-2-phenyl-2,3-dihydro-3-oxy-pyridazin (CHLORIDAZON); Ethyl-2-[[[4-chlor-6-methoxy-2-pyrimidinyl]-aminocarbonyl]-aminosulfonyl]-benzoat (CHLORIMURON); 4-Amino-6-t-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (ETHIOZIN); 5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-N-methylsulfonyl-2-nitrobenzamid (FOMESAFEN); 2-[5-Methyl-5-(1-methylethyl)-4-oxo-2-imidazolin-2-yl]-3-chinolincarbonsäure (IMAZAQUIN); N-Methyl-2-(1,3-benzthiazol-2-yloxy)-acetanilid (MEFENACET); 1-(3-Trifluormethyl-phenyl)-4-methylamino-5-chlor-6-pyridazon (NORFLURAZON); N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin (PENDIMETHALIN); 3-(Ethoxycarbonylamino-phenyl)-N-(3'-methylphenyl)-carbamate (PHENMEDIPHAM); 3-[[[[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-thiophen-2-carbonsäure-methylester (THIAMETURON); 2,6-Dinitro-4-trifluormethyl-N,N-dipropylanilin (TRIFLURALIN) infrage. Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

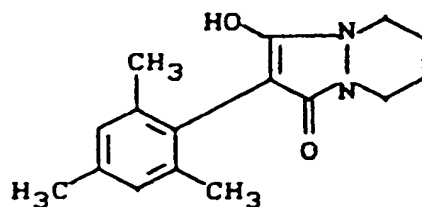
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

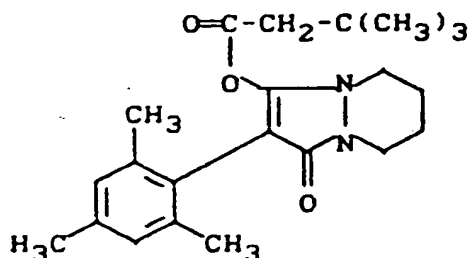
Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1

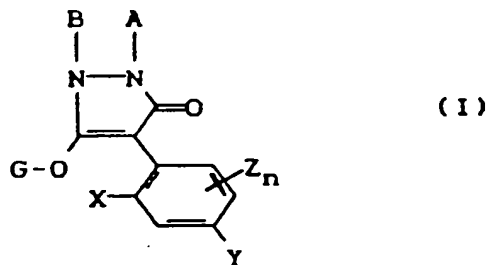
22,5 g (0,1 Mol) Mesitylchlorcarbonylketen werden in 200 ml Ether vorgelegt und bei 20 °C mit 8,7 g (0,1 Mol) Piperidazin, 16,5 ml (0,11 Mol) Triethylamin und 10 ml Ether versetzt. Man rührt einen Tag bei 50 °C, filtriert das entstandene Hydrochlorid ab und destilliert das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Anschließend wird der Rückstand in 50 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und diese Lösung in 1000 ml einer HCl/Eis-Mischung eingerührt. Nach Absaugen des Feststoffes und anschließender Trocknung erhält man 18,4 g (66 % der Theorie) 3-Hydroxy-4-mesityl-5-oxo-1,2-tetramethylenpyrazolin vom Schmelzpunkt 190 °C.

Beispiel 2

27,3 g (0,1 Mol) 3-Hydroxy-4-mesityl-5-oxo-1,2-tetramethylen-pyrazolin und 30 ml Triethylamin (0,2 Mol) werden in 500 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei 20 °C mit 13 g (0,12 Mol) 3,3-Dimethylbuttersäurechlorid versetzt. Man rührt 4 Stunden bei 40 °C und gießt dann die Reaktionsmischung in 1000 ml Wasser. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt und getrocknet.

Man erhält 34 g (92 % der Theorie) 5-Oxo-3-neopentylcarbonyloxy-4-mesityl-1,2-tetramethylen-pyrazolin vom Schmelzpunkt 76 °C.

In analoger Weise zu Beispiel 1 und 2 und unter Berücksichtigung der Angaben in der Beschreibung zu den erfindungsgemäßen Verfahren, werden die nachfolgend in Tabelle 1 aufgeführten Endprodukte der Formel (I)



erhalten.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	G	A	B	physikal. Daten (Fp)
3	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-CO-C(CH ₃) ₃	-(CH ₂) ₄ -		Wachs
4	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COOCH(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₄ -		Wachs
5	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COOC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -		Wachs
6	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	>230° C
7	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-C-N(CH}_3)_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$	-(CH ₂) ₄		124° C
8	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{-P-} \\ \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-(CH ₂) ₄ -		137° C
9	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{-P-} \\ \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-(CH ₂) ₄ -		Wachs
10	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CO-C-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	-(CH ₂) ₄ -		120° C
11	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-CO-CH(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₄ -		Wachs
12	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{-P-} \\ \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SCH-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-(CH ₂) ₄ -		Öl

Tabelle 1

Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	G	A	B	physikal. Daten
13	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COCCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-(CH ₂) ₄ -		Fp.: 136° C
14	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CF}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Fp.: 220° C
15	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COSC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -		n _D ²⁰ : 1,3330
16	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-CON(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₄ -		Fp.: 150° C
17	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COC}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-CH ₂ CF ₂ CH ₂ -		n _D ²⁰ : 1,5190
18	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COCH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CF}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Fp.: 107° C
19	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COC(CH ₃) ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CF}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Fp.: 128° C
20	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	-(CH ₂) ₃ -		Fp.: 98° C
21	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{COOCH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CF}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Fp.: 73° C

Tabelle 1 - Fortsetzung

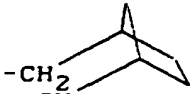
Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	G	A	B	physikal. Daten
22	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COCH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2\text{CF}-\text{CH}_2-$ $ $ CH_3	Fp.: 105° C	
23	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COCH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-(\text{CH}_2)_3-$	Fp.: 89° C	
24	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COC}-\text{CH} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$-(\text{CH}_2)_4-$	Fp.: 95° C	
25	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-(\text{CH}_2)_3-$	Fp.: 108° C	
26	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	n _D ²⁰ : 1,5077	
27	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$-\text{COCH}_3$	H	C ₆ H ₅	Fp.: 158° C
28	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$-\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	C ₆ H ₅	Fp.: 176° C
29	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$-\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	H	C ₆ H ₅	Fp.: 179° C
30	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H		Fp.: >200° C	
31	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	$-\text{CH}_2-$ $ $ $-\text{CH}_2-$ $ $ $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	Fp.: 208° C	

Tabelle 1 - Fortsetzung

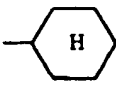





Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	G	A	B	physikal. Daten
32	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COCH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-CH ₂ CF ₂ CH ₂ -		Fp.: 32° C
33	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COCH ₃	-CH ₂ CF ₂ CH ₂ -		n _D ²⁰ : 1,5402
34	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{COOCH}-\text{CH}_2\text{O}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-CH ₂ CF ₂ CH ₂ -		n _D ²⁰ : 1,4995
35	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{COC}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-CH ₂ CF ₂ CH ₂ -		n _D ²⁰ : 1,5062
36	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-SO ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₄ -		Fp.: 120° C
37	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H		138 °C
38	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			n _D ²⁰ : 1.5371
39	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$			149° C
40	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$			140 °C
41	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$			156 °C
42	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$			86 °C

Tabelle 1 - Fortsetzung

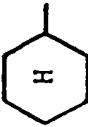
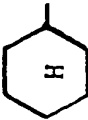

Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	G	A	B	physikal. Daten
43	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	H		181 °C
44	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	H		80 °C
45	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	H		192 °C
46	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	-(CH ₂) ₅ -		> 220 °C
47	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -		> 200 °C
48	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array} $	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -		55 °C

Tabelle 1 - Fortsetzung

Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	G	A	B	physikal. Daten
49	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-C(CH}_3)_2\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{-(CH}_2)_5\text{-}$		125 °C
50	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_3$	$\text{-(CH}_2)_5\text{-}$		130 °C
51	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	$\text{-CH(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2\text{-}$		158 °C
52	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	210 °C
53	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-C(CH}_3)_3$	H	CH ₃	158 °C
54	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-C(CH}_3)_2\text{-C}_2\text{H}_5$	H	CH ₃	184 °C
55	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3)_3$	H	CH ₃	36 °C

Tabelle 1 - Fortsetzung

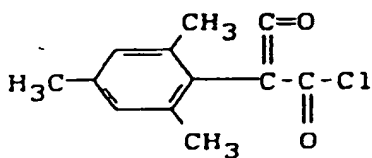
Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	G	A	B	physikal. Daten
56	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	H	CH ₃	82 °C
57	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$		60 °C
58	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$		136 °C
59	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$		78 °C
60	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$		76 °C
61	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$		120 °C
62	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2-$ CH ₃		91 °C
63	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2-$ CH ₃		76 °C

Tabelle 1 - Fortsetzung

Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	G	A	B	physikal. Daten
64	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH--}$ CH ₃		125 °C
65	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{--CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH--}$ CH ₃		119 °C
66	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--CH}_3$	$\text{--CH}_2\text{--C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{--CH}_2\text{--}$ CH ₃		

Herstellung der Ausgangsverbindungen:

Beispiel (II-1)



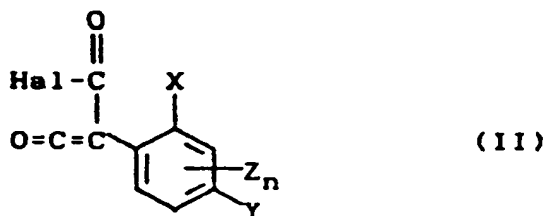
444,5 g (2 Mol) Mesitylmalonsäure werden in 1000 ml Methylcyclohexan bei 75-80 °C suspendiert und

714 g (6 Mol) Trionylchlorid innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Dann wird langsam weiter erwärmt und 8 Stunden unter Rückflußkühlung bei 110-120 °C Badtemperatur nachgerührt.

Überschüssiges Thionylchlorid wird zusammen mit dem Lösungsmittel bei 10 mbar bis 80 °C Badtemperatur abdestilliert, der Rückstand nach dem Erkalten mit der 3-fachen Mengen Petrolether verdünnt, filtriert, eingengt und destilliert.

Man erhält 373 g (84 % der Theorie) Mesitylchlorcarbonylketen vom Siedepunkt 96 °/0,45 mbar.

In analoger Weise zu Beispiel (II-1) und unter Berücksichtigung der Angaben in der Beschreibung zu den erfindungsgemäßen Verfahren, werden die nachstehend in Tabelle 2 aufgeführten Ausgangsverbindungen der Formel (II)

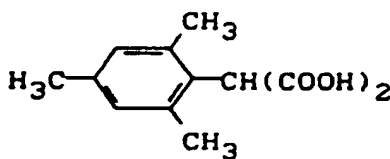


erhalten:

Bsp.Nr.	X	Y	Zn	physikal.Konst. Kp [° C/mbar]
II-2	H	H	3-CF ₃	65-69/0,05
II-3	Cl	H	H	93-95/0,15
II-4	H	C(CH ₃) ₃	H	105-110/0,5

Herstellung der Vorprodukte:

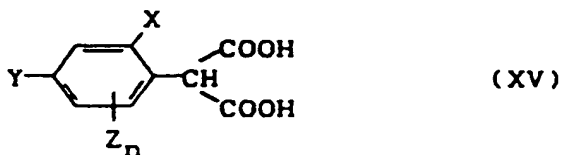
Beispiel (XV-1)



881 g (3,52 Mol) Mesitylmalonsäure-dimethylester und 690 g (12,32 Mol) Kaliumhydroxid werden in einer Mischung aus 880 ml Wasser und 1760 ml Methanol 12 Stunden gekocht, auf Raumtemperatur abgekühlt und bei einer Badtemperatur von ≤ 30 °C eingengt. Der zähe Rückstand wird in 2 l Wasser aufgenommen, die klare Lösung mit 1060 ml konzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht und im Eisbad gekühlt. Der ausgefallene kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, über Nacht an der Luft und anschließend über Kaliumhydroxid bei 40 °C und 10 mbar getrocknet.

Man erhält 757 g (97 % der Theorie) Mesitylmalonsäure vom Schmelzpunkt 182-184 °C (Zers.).

In analoger Weise zu Beispiel (XV-1) und unter Berücksichtigung der Angaben in der Beschreibung zu den erfindungsgemäßen Verfahren, werden die nachfolgend in Tabelle 3 aufgeführten Vorprodukte der Formel (XV)



erhalten:

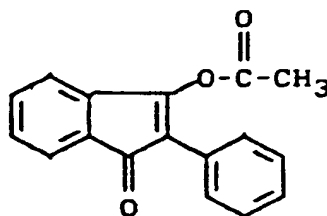
Bsp.Nr.	X	Y	Zn	physikal.Konst.
XV-2	H	H	3-CF ₃	Fp.:123 °C (Zers.)
XV-3	Cl	H	H	Fp.:78-81 °C (Zers.)
XV-4	H	C(CH ₃) ₃	H	Fp.:150-151 °C (Zers.)

284 g (1,5 Mol) 2-Fluor-2-chlormethyl-1-brompropan werden bei Raumtemperatur zu einer Mischung von 144 g (4,5 Mol) reinem Hydrazin und 1000 ml Hydrazinhydrat gegeben und 3 Stunden bei 100 °C gerührt. nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch 18 Stunden mit Diethylether im Perforator extrahiert. Die Etherlösung wird mit Kaliumhydroxid-Plätzchen getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird bei 10 mbar destilliert.

Man erhält 118 g (68 % der Theorie) 4-Fluor-4-methylpiperidazin (98 %ig nach Gaschromatographie).

Anwendungsbeispiele:

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurde die nachstehend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz eingesetzt:



(A)

3-(Acetyloxy)-2-phenyl-1H-inden-1-on (bekannt aus US 410 40 43)

Beispiel A

Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 1, 3, 4, 5 und 6.

Beispiel B

Tetranychus-Test (OP-resistent)

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration tropfnass gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 2, 8, 9, 10, 11 und 12.

Beispiel C

Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigten z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 2, 4, 5, 8, 9, 10 und 13.

Beispiel D

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit ebenso wie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10 und 11.

Beispiel E

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben, so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im

Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

- 5 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit ebenso wie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 1, 3, 4, 5, 8, 9, 10 und 11.

Beispiel F

10

Test mit *Lucilia cuprina* resistent-Larven

Emulgator: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykoether

15

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Gemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

Etwa 20 *Lucilia cuprina* res.-Larven werden in ein Test-röhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad

20

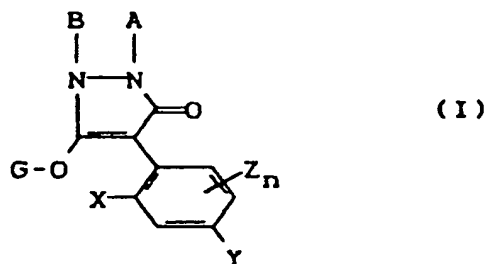
bestimmt. Hierbei zeigten die Wirkstoffe gemäß den Beispielen Nr. 1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 21, 22 und 24 bei einer Wirkstoffkonzentration von 1 % eine abtötende Wirkung von 100 %.

Patentansprüche

25

1. 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I)

30



35

in welcher

40

A und B

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen oder

A und B

gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten mono-, bi-, tri- oder polycyclicchen Systems stehen,

45

X

für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

Y

für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,

Z

für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

n

für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

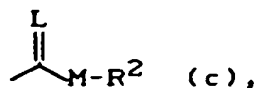
G

für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

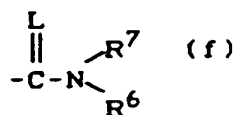
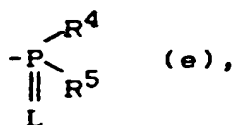
50

-CO-R¹ (b),

55



-SO₂-R³ (d),



oder E (g)

steht,

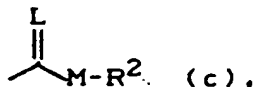
in welchen

E	für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
L und M	für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
R ¹	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und
R ²	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
R ³ , R ⁴ und R ⁵	unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
R ⁶ und R ⁷	unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen,
R ⁶ und R ⁷	oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylrest stehen.

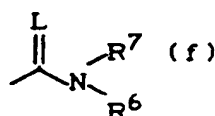
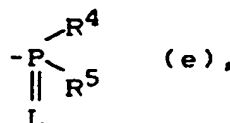
2. 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1), in welcher

A und B	gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C ₁ -C ₈ -Alkyl, C ₂ -C ₈ -Alkenyl, C ₂ -C ₈ -Alkyl, C ₁ -C ₈ -Alkoxy-C ₁ -C ₈ -alkyl, C ₁ -C ₈ -Alkylthio-C ₁ -C ₈ -alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R ³ , R ⁴ und R ⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder
A und B	gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten mono-, bi-, tri- oder polycyclischen Systems stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₁ -C ₈ -Alkyloxy-C ₂ -C ₈ -alkyl, C ₁ -C ₈ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₈ -alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl,
X	für C ₁ -C ₆ -Alkyl, Halogen oder C ₁ -C ₆ -Alkoxy steht,
Y	für Wasserstoff, C ₁ -C ₆ -Alkyl, Halogen, C ₁ -C ₆ -Alkoxy oder C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl steht,
Z	für C ₁ -C ₆ -Alkyl, Halogen oder C ₁ -C ₆ -Alkoxy steht,
n	für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht, G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

-CO-R¹ (b),



-SO₂-R³ (d),



oder E (g)

steht,

in welchen

E

für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M

für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

R¹

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff-und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Hetaryl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl steht,

R²

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷

unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substitu-

iertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Benzyl steht

oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C₂-C₆-Alkylring stehen.

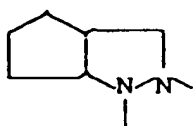
3. 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxopyrazolin-Derivate der Formel (1) gemäß Anspruch 1) in welcher

A und B

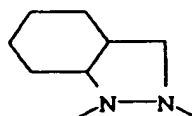
gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R³, R⁴ und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder

A und B

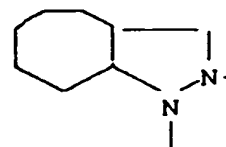
zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1 bis 16 stehen



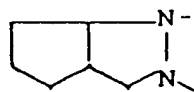
1



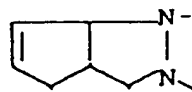
2



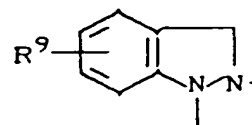
3



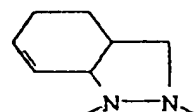
4



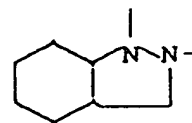
5



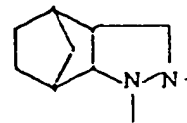
6



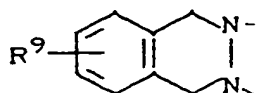
7



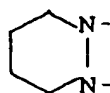
8



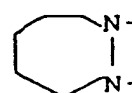
9



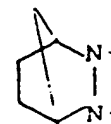
10



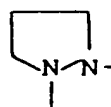
11



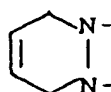
12



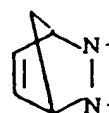
13



14



15



16

wobei als Substituenten Halogen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes

C_1-C_{16} -Alkyl, C_2-C_{16} -Alkenyl, C_1-C_{16} -Alkoxy- C_2-C_6 -alkyl, C_1-C_6 -Polyalkoxy- C_2-C_6 -alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkoxy, C_1-C_3 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl infrage kommen und für Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1-C_2 -Alkyl oder C_1-C_2 -Alkoxy steht,

R^9 für C_1-C_4 -Alkyl, Halogen oder C_1-C_4 -Alkoxy steht,

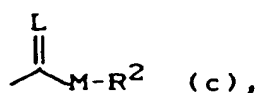
X für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, Halogen, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_1-C_2 -Halogenalkyl steht,

Y für C_1-C_4 -Alkyl, Halogen oder C_1-C_4 -Alkoxy steht,

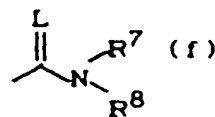
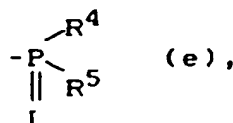
Z für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

n für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

$-CO-R^1$ (b),



$-SO_2-R^3$ (d),



oder E (g) steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M jeweils für Sauerstoff und/oder Schwefel

R^1 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1-C_{16} -Alkyl, C_2-C_{16} -Alkenyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_2-C_6 -alkyl, C_1-C_{16} -Alkylthio- C_2-C_6 -alkyl, C_1-C_6 -Polyalkoxy- C_2-C_6 -alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff-und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C_1-C_4 -Alkyl-, C_1-C_4 -Alkoxy-, C_1-C_3 -Halogenalkyl-, C_1-C_3 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen-, C_1-C_4 -Alkyl-, C_1-C_4 -Alkoxy-, C_1-C_3 -Halogenalkyl-, C_1-C_3 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl- C_1-C_4 -alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen-und/oder C_1-C_6 -Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen- und C_1-C_4 -Alkyl-substituiertes Phenoxy- C_1-C_5 -alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C_1-C_4 -Alkyl-substituiertes Hetaryl- C_1-C_5 -alkyl steht,

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₁₆-Alk-oxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

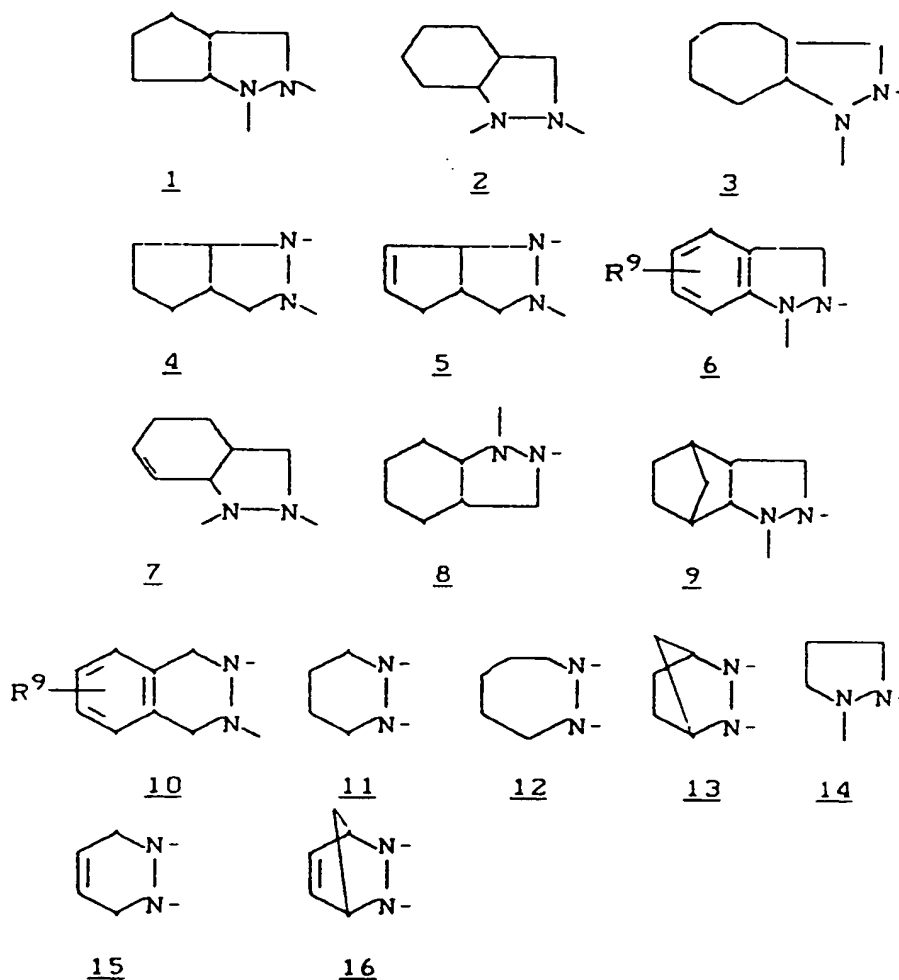
R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-alkylamino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht.

4. 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1), in welcher

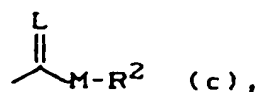
A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R³, R⁴ und R⁵ aufgeführten Phenyl-substituenten infrage kommen oder

A und B zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1 bis 16 stehen

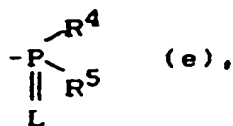


wobei als Substituenten Halogen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl infrage kommen und

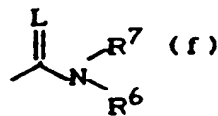
R⁹ für Fluor, Chlor oder gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy steht,
 X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
 Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl steht,
 Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
 n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen -CO-R¹ (b),



-SO₂-R³ (d),



oder



oder E (g)

steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
R¹ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoffund/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro-substituiertes Phenyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl-substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl-, Ethyl, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl und Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,

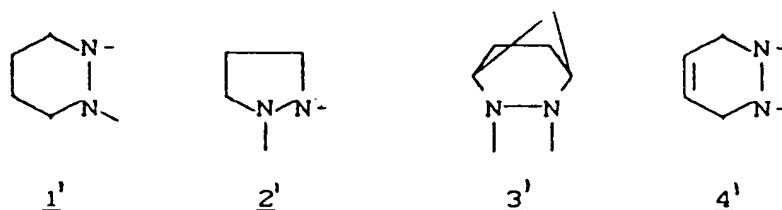
R² für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,

oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, C₁-C₄-Alkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen.

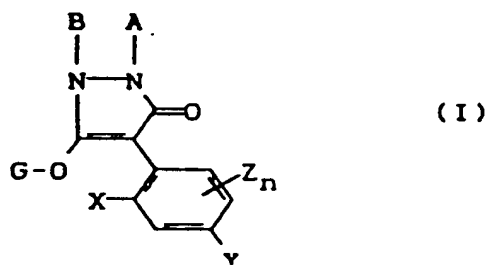
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₁₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht.

5. 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1), in welcher
- A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R³, R⁴ und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder
- A und B zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinringes für eine gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1', 2', 3' oder 4' stehen



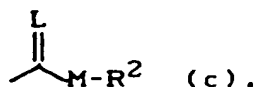
wobei als Substituenten Halogen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl und C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl infrage kommen und X, Y, Z, n und G die in Anspruch 4) angegebene Bedeutung haben.

6. Verfahren zur Herstellung von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I)

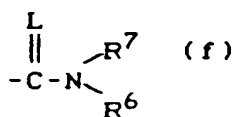
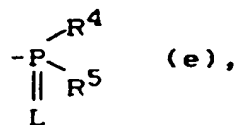


in welcher

- A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen oder
- A und B gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten mono-, bi-, tri- oder polycyclischen Systems stehen,
- X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
- Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
- n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
- G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen -CO-R¹ (b),



-SO₂-R³ (d),



oder E (g)

steht,

in welchen

E für ein Metallonäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polvalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

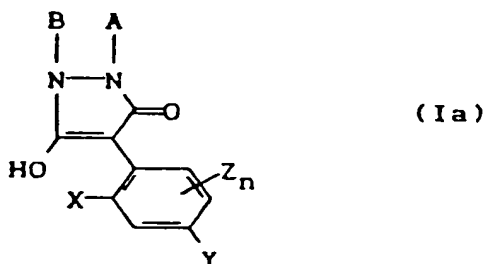
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen,

oder

R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylrest stehen,

dadurch gekennzeichnet,

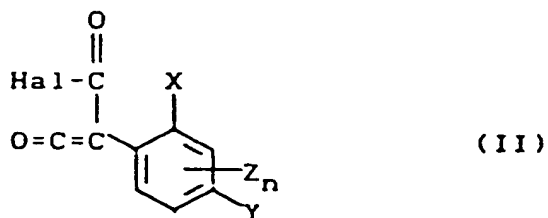
(A) daß man zum Erhalt von 3-Hydroxy-4-aryl-S-oxopyrazolinen der Formel (Ia)



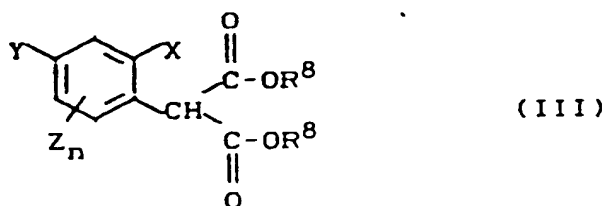
in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

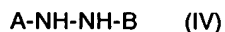
(α) Halogencarbonylketene der Formel (II)



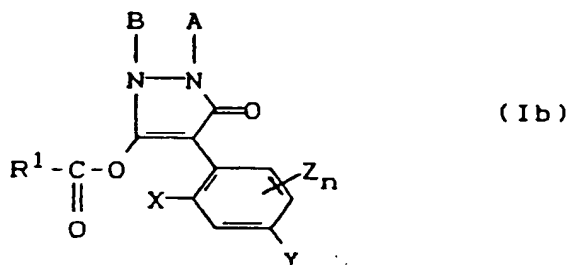
in welcher
X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,
oder
(β) Malonsäurederivate der Formel (III)



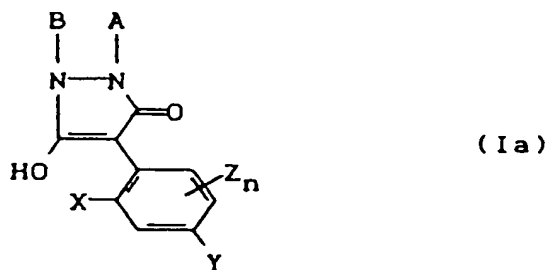
in welcher
X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
R⁸ für Alkyl steht,
mit Hydrazinen der Formel (IV)



in welcher
A und B die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer
Base umgesetzt;
oder
(B) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)



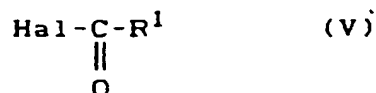
A, B, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia),



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben,angegebene Bedeutung haben,
 α) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (V)

15



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Säurebindemittels umsetzt

25

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (VI)

30



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

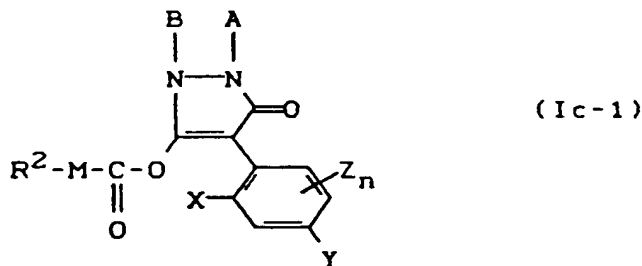
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Säurebindemittels,

umsetzt;

oder

(C) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic-1)

40



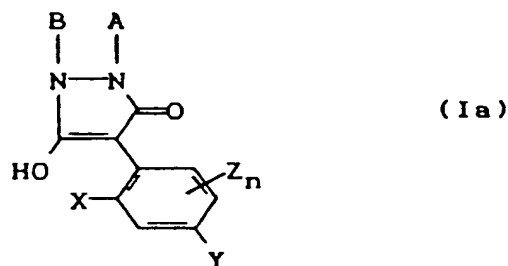
in welcher

A, B, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

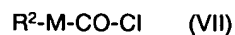
Verbindungen der Formel (Ia)

55



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethiolester der allgemeinen Formel (VII)

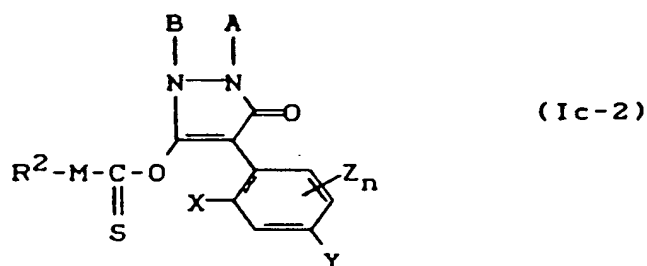


in welcher

R^2 und M die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt;

oder

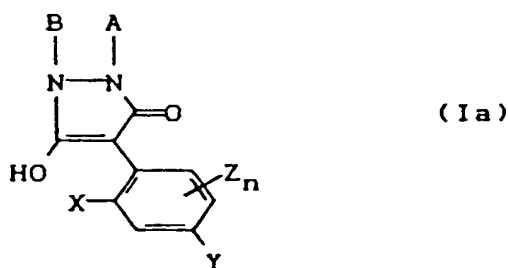
(D) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic-2)



in welcher

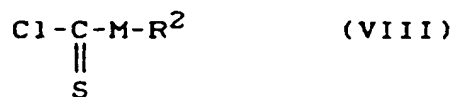
A, B, R^2 , X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen
Formel (VIII)



in welcher

M und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt,

oder

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel (IX)

R²-Hal (IX)

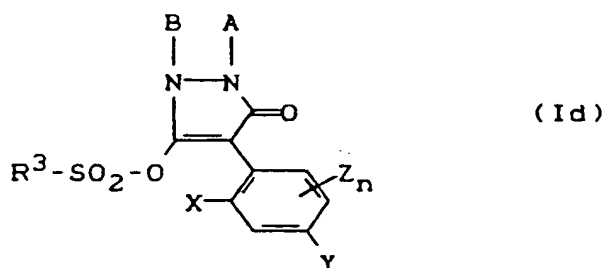
in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat
und

Hal für Chlor, Brom, Iod steht,
umsetzt;

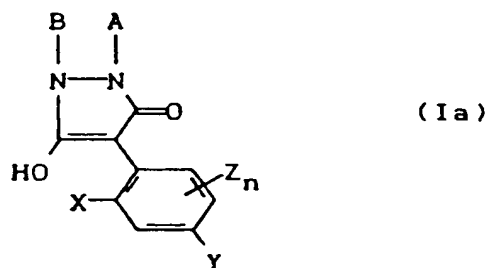
oder

(E) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id)



in welcher

A, B, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (X)

R³-SO₂-Cl (X)

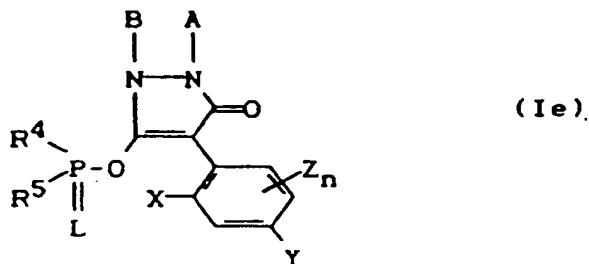
in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels,

umsetzt;

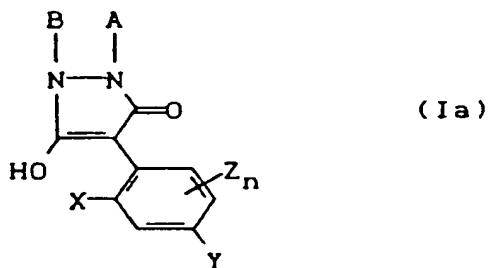
oder

(F) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ie)



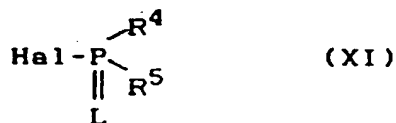
in welcher

A, B, L, X, Y, Z, R^4 , R^5 und n die oben angegebene Bedeutung haben,
3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazoline der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (XI)



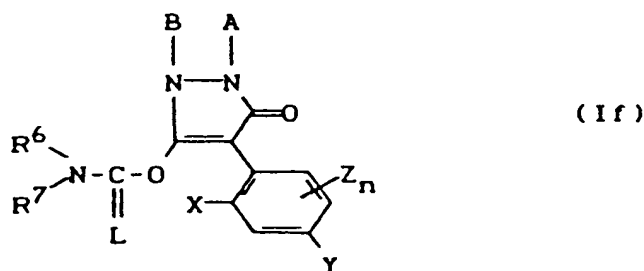
in welcher

L, R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben
und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt;

oder

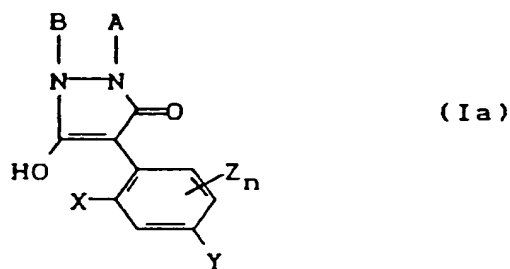
(G) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (If)



in welcher

A, B, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia)

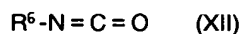
15



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
α) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (XII)

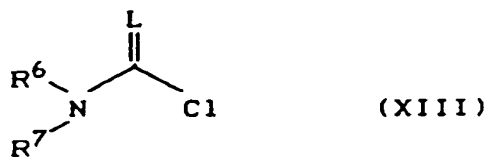
30



in welcher

R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Katalysators umgesetzt, oder
β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (XIII)

35



in welcher

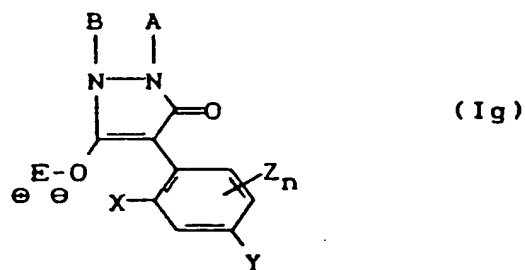
L, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umgesetzt,

50

oder

(H) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ig)

55



in welcher

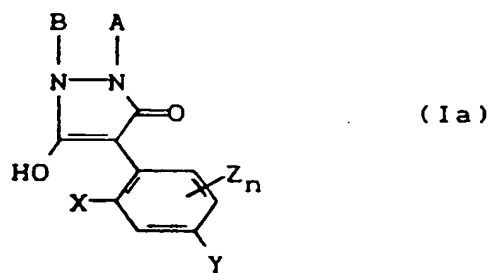
A, B, X, Y, Z und n

die oben angegebene Bedeutung haben,
und

E

für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,

Verbindungen der Formel (Ia)

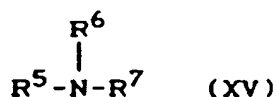


in welcher

A, B, X, Y, Z und n

die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (XIV) und (XV)

Me, OH, (XIV)



in welchen

Me

für ein- oder zweiwertige Metallionen,

s und t

für die Zahl 1 und 2 und

R⁵, R⁶ und R⁷

unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl

stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

7. Schädlingsbekämpfungsmittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivat der Formel (I).
8. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) auf tierische Schädlinge und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
9. Verwendung von substituierten 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

10. Verfahren zur Herstellung Von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

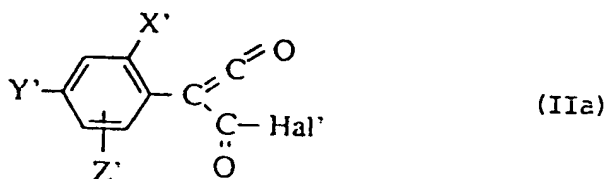
11. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivat der Formel (I).

12. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) auf Unkräuter und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

13. Verwendung von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Unkräutern.

14. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

15. Halogencarbonylketene der Formel (IIa)



in welcher

Hal' für Halogen steht

X' für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht

Y' für Wasserstoff C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht

und

Z' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluormethyl steht,

mit der Maßgabe, daß Z' nicht für Wasserstoff steht, wenn Y' für Wasserstoff steht.

16. Halogencarbonylketene der Formel (IIa) gemäß Anspruch 15

in welcher

Hal' für Brom oder Chlor steht

X' für Methyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl steht,

Y' für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluoromethyl steht

und

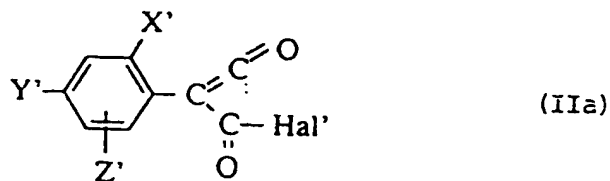
Z' für Wasserstoff, Methyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl steht,

mit der Maßgabe, daß Z' nicht für Wasserstoff steht, wenn Y' Wasserstoff bedeutet.

17. Halogencarbonylketene der Formel (IIa) gemäß Anspruch 15, in welcher entweder

X', Y' und Z' jeweils für Methyl stehen oder X' und Y' für Chlor stehen und gleichzeitig Z' Wasserstoff bedeutet.

18. Verfahren zur Herstellung von Halogencarbonylketenen der Formel (IIa)



in welcher

Hal' für Halogen steht

X' für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht

Y' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht

und

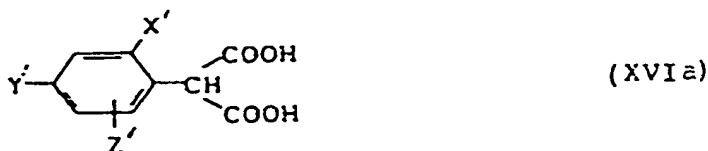
Z' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht,

mit der Maßgabe, daß Z' nicht für Wasserstoff steht, wenn Y' für Wasserstoff steht,

dadurch gekennzeichnet,

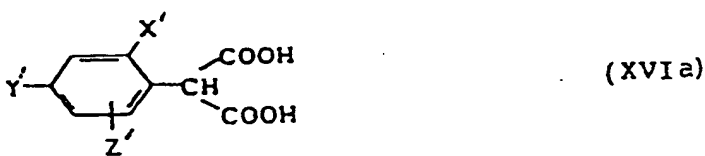
daß man

Arylmalonsäuren der Formel (XVIa)



in welcher X', Y' und Z' die oben angegebene Bedeutung haben, mit Säurehalogeniden gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt.

19. Arylmalonsäuren der Formel (XVIa)

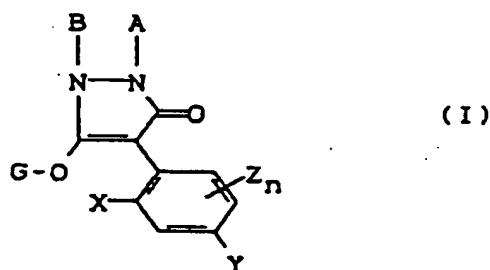


in welcher

X', Y' und Z' die im Anspruch 15 angegebene Bedeutung haben.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I)



in welcher

A und B

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen oder

5 A und B

gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten mono-, bi-, tri- oder polycyclischen Systems stehen,

X

für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

Y

für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,

Z

für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

10 n

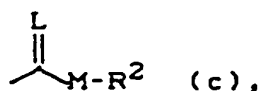
für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

G

für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

-CO-R¹ (b),

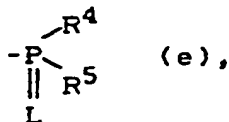
15



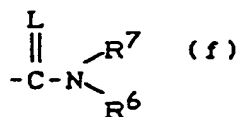
20

-SO₂-R³ (d),

25



30



35

oder E (g)

steht,

40

E

in welchen

für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M

für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

R¹

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und

45

R²

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

50

R³, R⁴ und R⁵

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkynylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷

unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen,

55

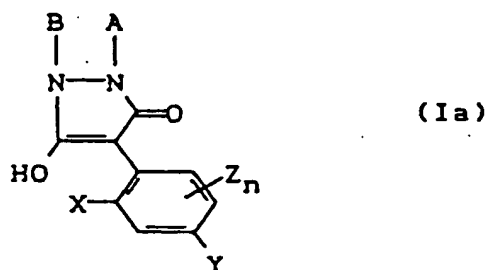
oder

R⁶ und R⁷

zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylenrest stehen,

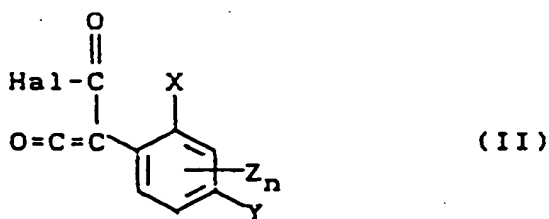
dadurch gekennzeichnet,

(A) daß man zum Erhalt von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolinen der Formel (Ia)



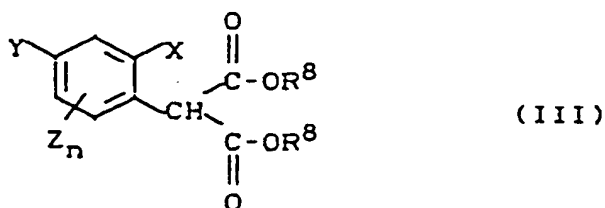
in welcher

15 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
(α) Halogencarbonylketene der Formel (II)



in welcher

30 X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und
Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,
oder
(β) Malonsäurederivate der Formel (III)



in welcher

45 X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
R⁸ für Alkyl steht,
mit Hydrazinen der Formel (IV)

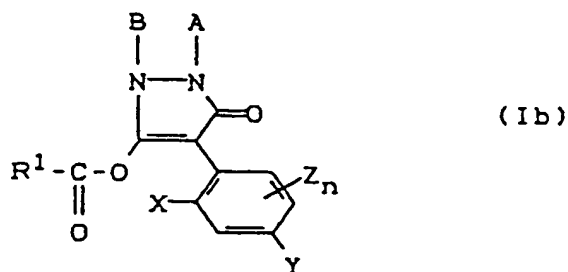
A-NH-NH-B (IV)

50 in welcher

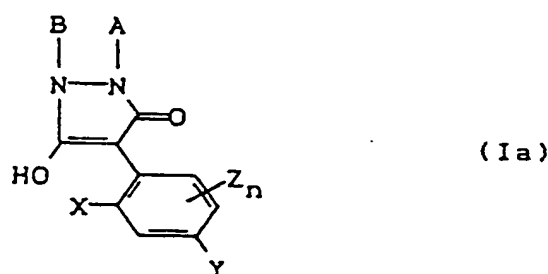
A und B die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer
Base umsetzt;

oder

55 (B) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)

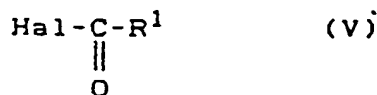


A, B, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia),



25 in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
α) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (V)



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat
und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (VI)

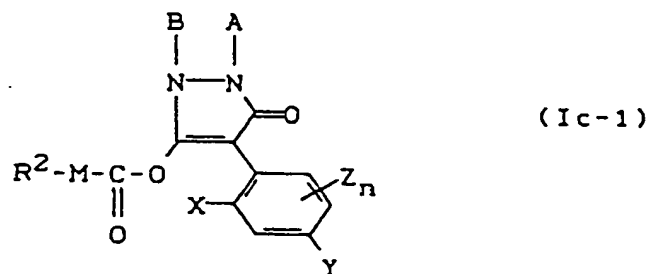


in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels,
umsetzt;

oder

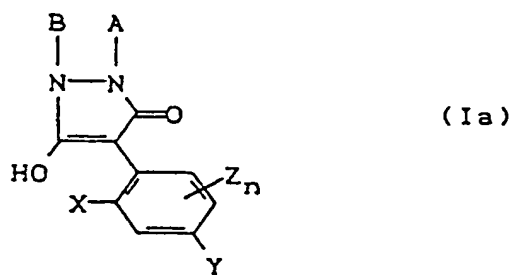
(C) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic-1)



in welcher

A, B, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

15 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

30 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethiolester der allgemeinen Formel (VII)

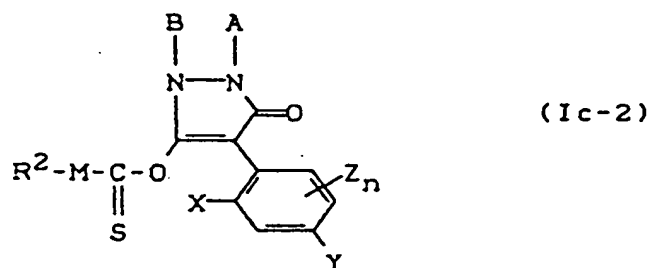
R²-M-CO-Cl (VII)

in welcher

35 R² und M die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umgesetzt;

40 oder

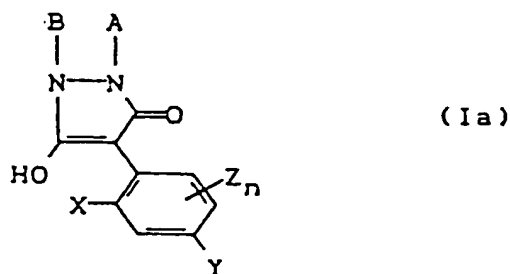
(D) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic-2)



in welcher

55 A, B, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen Formel (VIII)



in welcher

M und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel (IX)

R²-Hal (IX)

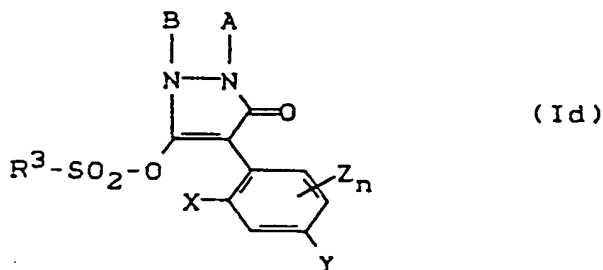
in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat
und

Hal für Chlor, Brom, Iod steht,
umsetzt;

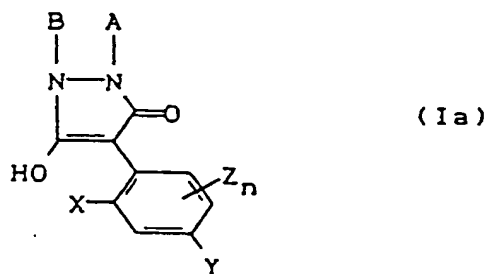
oder

(E) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id)



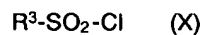
in welcher

A, B, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (X)



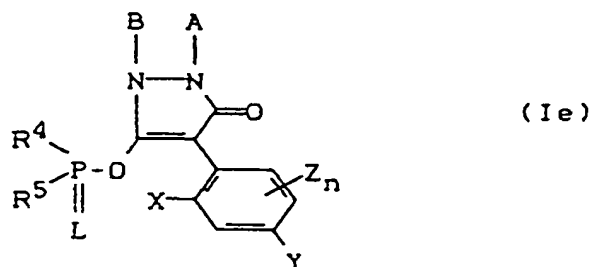
in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels,

umsetzt;

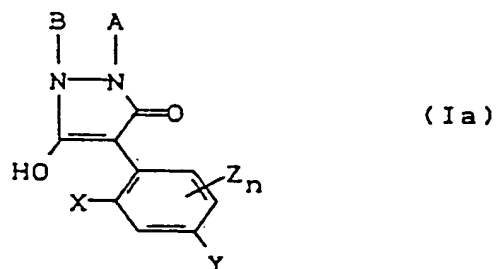
oder

(F) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ie)



in welcher

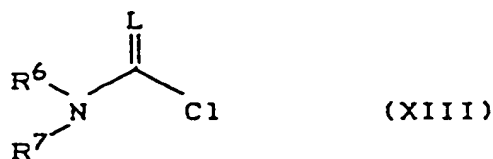
A, B, L, X, Y, Z, R^4 , R^5 und n die oben angegebene Bedeutung haben,
3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazoline der Formel (Ia)



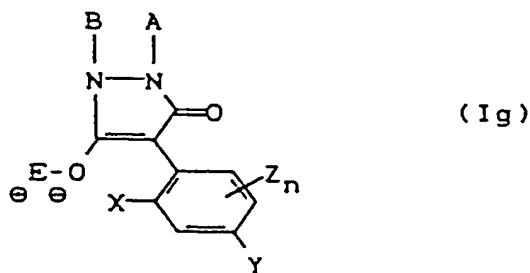
in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (XI)

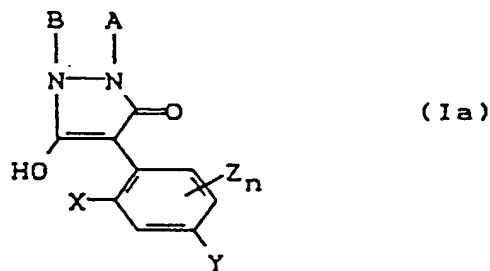
$$\text{Hal}-\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}^4 \\ \searrow \text{R}^5 \\ \parallel \\ \text{L} \end{array} \quad (\text{XI})$$



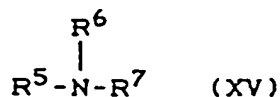
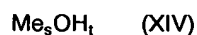
in welcher
L, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt,
oder
(H) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ig)



in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und
E für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (XIV) und (XV)



in welchen
Me für ein- oder zweiwertige Metallionen,
s und t für die Zahl 1 und 2 und

R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1 zum Erhalt von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R³, R und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder

A und B gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten mono-, bi-, tri- oder polycyclischen Systems stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkyloxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl,

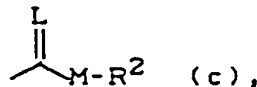
X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

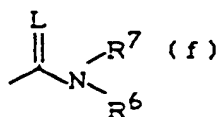
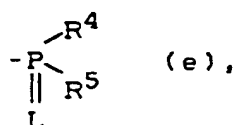
Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen
-CO-R¹ (b),



-SO₂-R³ (d),



oder E (g)

steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff-und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halo-

genalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Hetaryl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Benzyl steht

oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C₂-C₆-Alkylenring stehen.

3. Schädlingbekämpfungsmittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivat der Formel (I).

4. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) auf tierische Schädlinge und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

5. Verwendung von substituierten 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

6. Verfahren zur Herstellung von Schädlingbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

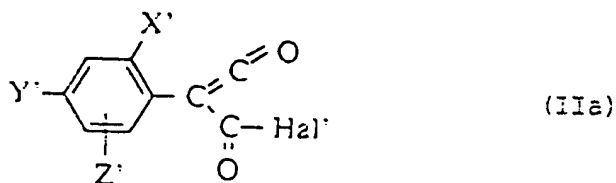
7. Herizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivat der Formel (I).

8. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) auf Unkräuter und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

9. Verwendung von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Unkräutern.

10. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

11. Verfahren zur Herstellung von Halogencarbonylketenen der Formel (IIa)



10 in welcher

Hal' für Halogen steht

X' für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluormethyl steht

Y' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluormethyl steht

15 und

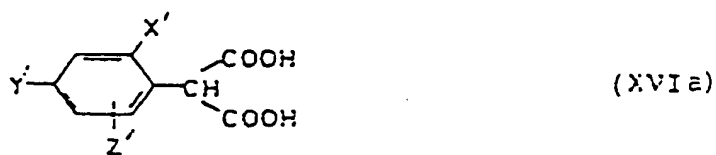
Z' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluormethyl steht,

mit der Maßgabe, daß Z' nicht für Wasserstoff steht, wenn Y' für Wasserstoff steht,

dadurch gekennzeichnet,

20 daß man

Arylmalonsäuren der Formel (XVIa)



in welcher X', Y' und Z' die oben angegebene Bedeutung haben, mit Säurehalogeniden gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT Nummer der Anmeldung

der nach Regel 45 des Europäischen Patent-
übereinkommens für das weitere Verfahren als
europäischer Recherchenbericht gilt

EP 92 10 4044

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-3 149 115 (AMERICAN CYANAMID CO.) ---		C 07 D 231/32 A 01 N 43/56
A	THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Band 53, Nr. 13, 24. juni 1988, Seiten 2889-2298, Easton, US; K.T. POTTS et al.: "Cross-conjugated and pseudo-cross-conjugated mesomeric betaines. 1. Synthesis and characterization" ---		C 07 D 487/04 C 07 D 487/08 C 07 C 59/88 C 07 C 57/34
A	SYNTHESIS, Nr 2, 1. Februar 1990, Seiten 167-170, Stuttgart, DE; W. RIED et al.: "Synthese neuer 1,3-Oxazinone aus Cyanamiden und Chlorocarbonylketenen" --- -/-		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 07 D A 01 N C 07 C
UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE			
<p>Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung den Vorschriften des Europäischen patentübereinkommens so wenig, daß es nicht möglich ist, auf der Grundlage einiger Patentansprüche sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik durchzuführen.</p> <p>Vollständig recherchierte Patentansprüche: 15-19 Unvollständig recherchierte Patentansprüche: 1-14 Nicht recherchierte Patentansprüche: Grund für die Beschränkung der Recherche:</p> <p>Siehe Blatt -C-</p>			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-06-1992	Prüfer DE BUYSER I.A.F.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

Seite 2

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 4044

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. CHEMICAL COMMUNICATION, Nr. 11, 1987, Seiten 840-842, Letchworth, GB; K.T. POTTS et al.: "Carbon-carbon bond formation by intramolecular 1,4-dipolar cycloaddition: heterocyclic betaines generated in situ from amides and N-substituted amides" ---		
A	MONATSHEFTE FÜR CHEMIE, Band 119, Nr. 6/7, Juni/Juli 1988, Seiten 727-737, Wien, AT; T. KAPPE et al.: "Nichtsteroidale Entzündungshemmer, 4 [1] Umlagerungen von Heterocyclen, 11 [2] Ketenoide Umlagerung und Oxidation von 2-Pyronen zu 1,4-Naphthochinon-5-alkansäuren" ---		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 73. Nr. 3, 20. Juli 1970, Seite 290, Spalte 2, Zusammenfassung Nr. 13946v, Columbus, Ohio, US; V. VLASOV et al.: "Aromatic fluoro derivatives. XL. Effect of a pentafluorophenyl ring on the strength of CH-acids", & ZH. ORG. KHIM. 1970, 6(4), 758-67 * Zusammenfassung * ---		
D,A	JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, Band 25, Nr. 5, September-Oktober 1988, Seiten 1301-1305, Provo, US; G. ZVILICHOVSKY: "Crystal structure, dissociation and Zwitterion formation in 2,6-Diaryl-1(3)-oxo-3(1)-hydroxy-5(7)-imino-7(5)-amino-1H,5H-(3H,7H)-pyrazolo[1,2-alpha]pyrazoles" ---		
D,A	JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, Band 25, Nr. 5, September-Oktober 1988, Seiten 1307-1310, Provo, US; G. ZVILICHOVSKY et al.: "Acidity and alkylation of 4-phenyl-3,5-dihydroxypyrazole and its derivatives. C versus O and N alkylation" -----		



EP 92 10 4044 -C-

Die Abfassung der Ansprüche ist nicht klar und knapp zu fassen (Art.83-84,EPA) und enthält eine so grosse Zahl Verbindungen dass eine vollständige Recherche auf ökonomischer Gründe nicht möglich ist [Siehe Richtlinien für die Prüfung im Europäischen Patentamt, Teil B, Kapittel III,2 (Umfang der Recherche)]. Geleitet durch den Sinn der Anfrage und die erfinderische Idee als offenbart in die Beschreibung der vorliegende Anfrage, ist die Recherche gegründet auf die Beispiele.